М электроники

В. КИРЕЕВ А. СТОЛЯРОВ

Технологии микроэлектроники. Химическое осаждение из газовой фазы

отмывки
Нагреватели для
Нагреватели
Контроллеры температуры источников с жидким
Разработка оборудования по заказчиков
... clean

МИР
электроники

В. КИРЕЕВ, А. СТОЛЯРОВ

Технологии микроэлектроники. Химическое осаждение из газовой фазы

ТЕХНОСФЕРА
Москва
2006

В. Ю. Киреев, А. А. Столяров
Технологии микроэлектроники. Химическое осаждение из газовой фазы
Москва:
Техносфера, 2006. - 192с. ISBN 5-94836-039-3

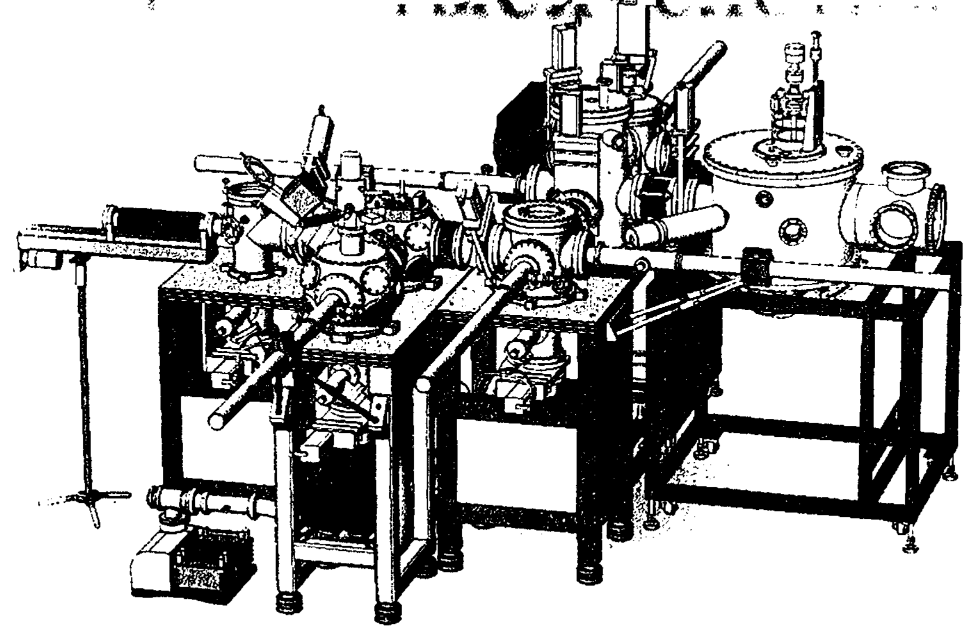
Проведена классификация процессов и оборудования химического осаждения из газовой фазы (ХОГФ), используемых в технологии производства интегральных микросхем (ИМС), и показаны тенденции их развития. Приведены основные характеристики элементов микроструктур ИМС, получаемых в процессах ХОГФ, а также технологические характеристики самих процессов и используемых реагентов. Рассмотрены параметры оборудования для реализации процессов ХОГФ и проведен анализ его возможностей, достоинств и недостатков при осаждении функциональных слоев микросхем. Приведены основные электрофизические характеристики осаждаемых пленок.

Для инженеров-технологов и научных работников, использующих в своей практической работе химическое осаждение пленок из газовой фазы. Книга может быть полезна также студентам старших курсов, аспирантам и преподавателям вузов.

© 2005, В. Ю. Киреев, А. А. Столяров
© 2005, ЗАО "РИЦ "Техносфера",
оригинал-макет, оформление.

ISBN 5-94836-039-3

Нанофабрика



NanoFab – новейшая разработка

Многокамерная высоковакуумная установка позволяет создавать и модифицировать полупроводниковые материалы, изготавливать компоненты микроэлектронных устройств, и проводить их полный анализ любым методом зондовой и лучевой микроскопии. Кроме того, система может быть использована для многоуровневого контроля качества.

В состав нанофабрики входят:

Модули обработки	Модули анализа
Молекулярно-лучевая эпитаксия – позволяет создавать полупроводниковые материалы любой сложности	**Сканирующий электронный** микроскоп – для анализа поверхности
Химическое осаждение из газовой фазы металлоорганических соединений (например, для получения оптических пленок, светодиодов и т.д.)	**Ионно-лучевой микроскоп** – для анализа строения вещества и травления поверхности
Плазменное травление – модификация поверхности	**Сканирующий зондовый микроскоп** – универсальный прибор для изучения свойств вещества на атомарном уровне, проведения наноманипуляций, нанолитографии

НТ-МДТ,
Россия,124460, Москва,Зеленоград, к. 167
Тел. (+7 095) 535-0305, факс: (+7 095) 535-6410
E-mail: spm@ntmdt.ru, http://www.ntmdt.com

NT-MDT
Molecular Devices and Tools for NanoTechnology

Содержание

Предисловие ... 8

Список используемых сокращений ... 19

Введение ... 24

Глава 1. **Классификация процессов ХОГФ функциональных слоев ИМС** ... 25

Глава 2. **Характеристики структуры до и после операции ХОГФ функционального слоя** ... 41

Глава 3. **Технологические характеристики процессов ХОГФ функциональных слоев ИМС** ... 46

Глава 4. **Состав и параметры оборудования ХОГФ функциональных слоев ИМС** ... 49

Глава 5. **Классификация оборудования ХОГФ функциональных слоев ИМС** ... 55

Глава 6. **Механизмы протекания процессов ХОГФ** ... 74

6.1. Анализ механизмов термоактивированных процессов ХОГФ ... 78

6.2. Особенности механизмов плазмоактивированных процессов ХОГФ ... 94

6.3. Особенности механизмов процессов ХОГФ с дискретной подачей реагентов ... 98

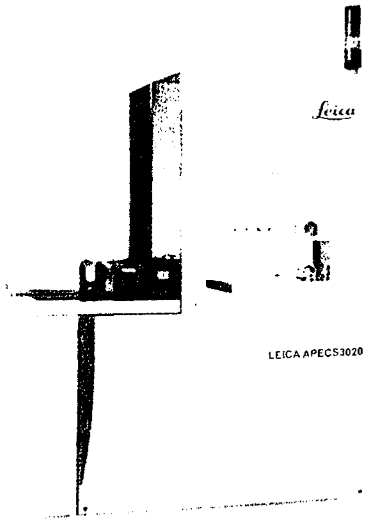
Глава 7. **Функциональные слои ИМС, осаждаемые в процессах ХОГФ** ... 106

7.1. Эпитаксиальные монокристаллические пленки кремния (Si), германия (Ge) и гетероструктуры кремний – германий ($Si_{1-x}Ge_x$) ... 107

7.2. Пленки нелегированного и легированного поликремния и аморфного кремния ... 113

7.3. Пленки диоксида кремния, нелегированных и легированных силикатных стекол ... 118

7.4. Пленки нитрида и оксинитрида кремния ... 127



Leica
MICROSYSTEMS

Leica APECS 3020

автоматическая система для измерения параметров тонких пленок и многослойных структур на пластинах, являющаяся развитием системы MPV-SP

Leica Microsystems, объединившая опыт и традиции **Leitz**, **Wild**, **Cambridge Instruments** и **Jenoptic**, предлагает:

- Микроскопы для инспекции пластин и фотошаблонов
- Измерительные системы для пластин и фотошаблонов
- Системы для поиска дефектов на пластинах
- Электронно-лучевые литографические установки для формирования рисунка на пластинах и фотошаблонах
- Стереомикроскопы
- Цифровые камеры для микроскопов

Leica Microsystems

ПРЕДСТАВИТЕЛЬСТВО В РОССИИ

123317 Москва, 3-я Красногвардейская ул., д. 3

Тел.: (095) 234-23-32 Факс: (095) 234-42-16

E-mail: leicam@dol.ru www.leica-microsystems.ru

7.5. Пленки диэлектриков с низкой диэлектрической постоянной (low k dielectrics) ... 133

7.6. Пленки диэлектриков с высокой диэлектрической постоянной (high k dielectrics) ... 142

7.7. Пленки вольфрама, его силицидов, нитридов и карбидов ... 149

7.8. Пленки титана, его силицидов и нитридов ... 161

7.9. Пленки тантала и его нитридов ... 168

7.10. Пленки алюминия и его сплавов ... 171

7.11. Пленки меди ... 178

7.12. Пленки кремнеорганических фоторезистов для глубокого ультрафиолета (DUV photoresists) ... 185

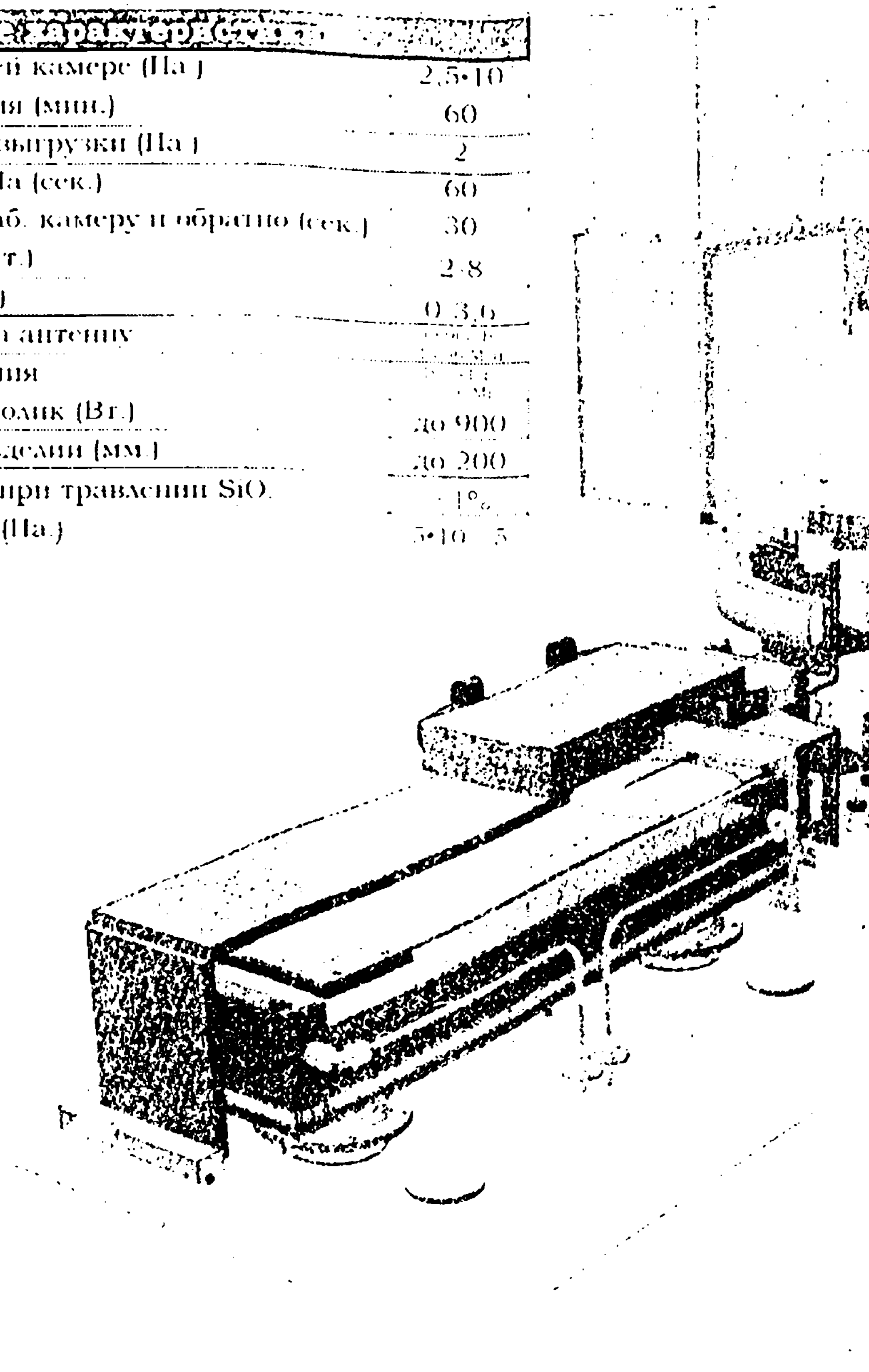
Заключение ... 186

Литература ... 188

Сведения бо авторах ... 191

ЧОСТФ КАРОЛИНА

Технические характеристики	
Предельный вакуум в рабочей камере (Па.)	2,5·10
Время полного обезгаживания (мин.)	60
Давление в шлюзе загрузки-выгрузки (Па.)	2
Время откачки шлюза до 2 Па (сек.)	60
Время перехода столика в раб. камеру и обратно (сек.)	30
Количество рабочих газов (шт.)	2-8
Расход рабочих газов (л./час)	0-3,6
ВЧ мощность, подаваемая на антенну	[illegible]
Частота напряжения смещения	[illegible]
Мощность, подаваемая на столик (Вт.)	до 900
Диаметр обрабатываемых изделий (мм.)	до 200
Равномерность на Ø150 мм. при травлении SiO	1%
Диапазон рабочих давлений (Па.)	5·10 - 5



Установка ионно-плазменного травления Ка

Предисловие

В настоящее время микроэлектроника является катализатором научно-технического прогресса для всех важнейших отраслей народного хозяйства, а уровень развития и объемы производства ее основных изделий – интегральных микросхем (ИМС) во многом определяет культурный, экономический и оборонный потенциалы страны. Недаром современная яркая и наглядная классификация научно и технически развитой страны определяет ее как страну, способную массово производить мощные персональные компьютеры и компьютерные системы (станции) на собственных (изготовленных в стране) ИМС.

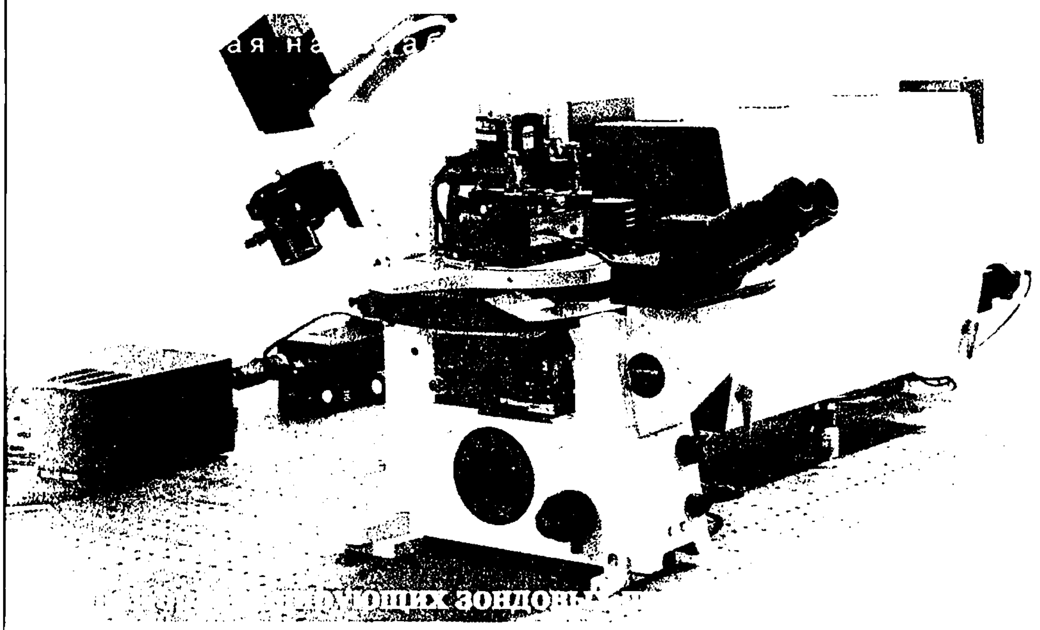
Наиболее массовыми видами микросхем, производимых по кремниевой КМОП технологии, т.е. на основе полевых МОП (металл–окисел–полупроводник) или МДП (металл–диэлектрик–полупроводник) транзисторов, являются:

– запоминающие устройства (ЗУ) *(memory integrated circuits (IC))* и особенно динамические оперативные запоминающие устройства (ДОЗУ) *(DRAM – dynamic random access memory)*;

– логические микросхемы *(logic IC)* и особенно микропроцессоры (МП) *((MPU) (μ-Proc) microprocessor unit)*;

В настоящее время минимальные размеры элементов массово производимых ДОЗУ и МП определяют уровень технологии (УТ) микроэлектроники, достигнутый страной (см. табл. А).

Однако, несмотря на это очевидное положение, Россия практически не выделяет государственных средств для развития собственной микроэлектроники, состояние которой остается на УТ, достигнутом СССР к 1990 г. и определяемом минимальным размером элементов массово производимых ИМС равным 800 нм.



Интегра – это новое поколение высокотехнологичных приборов, возникшее как результат эволюции атомно-силового микроскопа, превратившей его в многофункциональный аналитический измерительный комплекс с огромным потенциалом применения в самых разных отраслях науки и техники.
Объединив возможности современного сканирующего зондового микроскопа, оптических методов исследования и тонкого спектрального анализа, Интегра становится уникальной основой для высокоинформативных экспериментов в биологии, химии полимеров, исследовании магнитных и полупроводниковых материалов, а также незаменимым инструментом для создания, анализа и автоматизированного отбора промышленных образцов с заранее заданными свойствами:

- **Ядро ЗНЛ Интегра составляет сканирующий зондовый микроскоп с уникальными техническими характеристиками**
- **В ЗНЛ Интегра предусмотрены широкие возможности для проведения исследований в контролируемых условиях внешней среды**
- **Совмещение возможностей СЗМ с оптическими методами высокого разрешения значительно раздвигает пределы возможных исследований**
- **Спектральные исследования дают информацию о химическом составе объекта**
- **СЗМ томография в биологии - реальная альтернатива ТЭМ**
- **Дружественный дизайн и «умное» многоуровневое программное обеспечение значительно упрощают взаимодействие системы с пользователем**

НТ-МДТ,
Россия,124460, Москва,Зеленоград, к. 167
Т.: (+7 095) 535-0305, факс: (+7 095) 535-6410
E-mail: spm@ntmdt.ru, http://www.ntmdt.com

NT-MDT
Molecular Devices and Tools for NanoTechnology

Таблица А

Тенденции развития ДОЗУ и МП (на основе МОП структур)

Годы / Характеристика	1988	1992	1994	1997	1999	2001	2004	2007	2010	2013
Уровень технологии (минимальная топологическая норма), нм	800	500	350	250	180	130	90	65	45	32
Минимальный размер элемента изделия, нм:										
ДОЗУ (размер линий 1-го уровня разводки)	800	500	350	250	180	130	90	65	45	32
МП (длина затворов)	$1,0\cdot10^3$	650	400	200	140	90	53	35	25	18
Функциональные возможности изделия на кристалл:										
ДОЗУ (информационная емкость, Мбит)										
стадия выхода на рынок	4	16	64	256	$1\cdot10^3$	$2\cdot10^3$	$4\cdot10^3$	$16\cdot10^3$	$32\cdot10^3$	$128\cdot10^3$
стадия начала массового производства	1	4	16	64	256	512	$1\cdot10^3$	$4\cdot10^3$	$8\cdot10^3$	$32\cdot10^3$
МП (количество транзисторов, млн. шт.)										
ЭЭМП стадия выхода на рынок	1,0	2,7	4,6	12	23,8	193	386	773	$1,5\cdot10^3$	$3,1\cdot10^3$
ЭЭМП стадия роста массового производства	0,5	1,4	2,3	5,8	11,9	97	193	386	773	$1,5\cdot10^3$
ВСМП стадия роста массового производства	4,7	13	21	52,8	108	276	553	$1,1\cdot10^3$	$2,2\cdot10^3$	$4,4\cdot10^3$

Таблица А (продолжение)

Характеристика \ Годы	1988	1992	1994	1997	1999	2001	2004	2007	2010	2013
Уровень технологии (минимальная топологическая норма), нм	800	500	350	250	180	130	90	65	45	32
Быстродействие изделия:										
ДОЗУ (время выборки, нс.)	50	45	40	35	30	25	20	15	10	5
МП (рабочая частота, МГц)										
ЭЭМП	66	100	166	300	600	800	$1{,}2 \cdot 10^3$	$1{,}7 \cdot 10^3$	$2{,}4 \cdot 10^3$	$3{,}0 \cdot 10^3$
ВСМП	100	166	300	600	$1{,}2 \cdot 10^3$	$1{,}7 \cdot 10^3$	$3{,}0 \cdot 10^3$	$3{,}5 \cdot 10^3$	$4{,}0 \cdot 10^3$	$4{,}5 \cdot 10^3$
Напряжение питания изделия, В	5,0	3,5–5,0	2,5–3,5	1,8–2,5	1,5–1,8	1,2–1,5	0,9–1,2	0,7–0,9	0,6–0,7	0,5–0,6
Максимальная рассеиваемая мощность корпусированного изделия, Вт										
МП										
Сетевая настольная аппаратура с радиатором	32	46	56	70	90	130	160	190	218	250
Батарейная ручная аппаратура	0,6	0,8	0,9	1,2	1,4	2,4	3,2	3,5	3,0	3,0
ДОЗУ	0,08	0,2	0,3	0,5	0,8	1,4	2,0	2,5	3,0	3,5
Количество выводов корпуса изделия, шт.										
ДОЗУ										
Максимальное	64	80	96	112	128	144	160	182	200	224
Минимальное	24	28	32	36	44	48	52	56	60	64
ЭЭМП										
Максимальное	235	358	440	600	740	1200	1600	2140	2782	3616
Минимальное	112	170	208	256	350	480	500	600	780	1014

Таблица А (продолжение)

Годы / Характеристика	1988	1992	1994	1997	1999	2001	2004	2007	2010	2013
Уровень технологии (минимальная топологическая норма), нм	800	500	350	250	180	130	90	65	45	32
Площадь кристалла изделия, см^2:										
ДОЗУ										
Стадия выхода на рынок	0,80	1,20	2,00	2,80	4,00	3,90	2,87	5,68	5,63	3,73
Стадия начала массового производства	0,27	0,40	0,65	0,95	1,32	2,26	1,65	3,25	3,20	3,20
Стадия роста массового производства	0,15	0,22	0,36	0,53	0,74	1,27	0,93	1,83	1,81	2,39
МП										
ЭЭМП стадия выхода на рынок	1,2	1,5	2,00	3,00	3,40	3,56	4,08	4,68	5,36	2,18
ЭЭМП стадия роста массового производства	0,6	0,75	1,00	1,50	1,70	1,40	1,40	1,40	1,40	1,40
ВСМП стадия роста массового производства	1,59	2,00	2,65	3,98	4,50	3,10	3,10	3,10	3,10	3,10
Среднее количество литографий в маршруте изготовления изделия, шт.										
ДОЗУ	16	18	18	19	20	21	24	24	26	26
МП	15	18	21	22	23	25	25	27	27	29

Таблица А (продолжение)

Характеристика \ Годы	1988	1992	1994	1997	1999	2001	2004	2007	2010	2013
Уровень технологии (минимальная топологическая норма), нм	800	500	350	250	180	130	90	65	45	32
Среднее количество операций в маршруте изготовления изделия, шт.										
ДОЗУ	280	350	350	380	410	440	530	530	590	590
МП	260	350	440	470	500	560	560	620	620	680
Количество слоев металлизации (разводки) изделия, шт.										
ДОЗУ	2	2-3	3	3	3-4	4	4	4-5	5	5-6
МП	3	4	5–6	6	6–7	7–8	8–9	9	9–10	10
Размер губительного (критического) дефекта изделия, нм	270	220	150	125	90	65	45	33	23	16
Критическая площадь изделия, поражаемая губительными дефектами, % от площади кристалла										
ДОЗУ стадия роста массового производства	100	100	100	100	100	45	44	43	42	42
МП стадия роста массового производства	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Таблица А (продолжение)

Годы / Характеристика	1988	1992	1994	1997	1999	2001	2004	2007	2010	2013
Уровень технологии (минимальная топологическая норма), нм	800	500	350	250	180	130	90	65	45	32
Допустимая плотность электрически значимых дефектов на кристалле на маршрут для обеспечения заданного процента выхода годных кристаллов изделия с пластины ($Y_{кр}^{п.т}$), дефект/м^2										
ДОЗУ стадия роста массового производства										
при $Y_{кр}^{п.т}$ = 85% и $Y_{кр}^{п.т}(\delta)$ = 100%	$11 \cdot 10^3$	7500	4583	3113	2230	2890	4047	2100	2155	1643
при $Y_{кр}^{п.т}$ = 85% и $Y_{кр}^{п.т}(\delta)$ = 95%	7500	5114	3125	2123	1520	1963	2748	1426	1464	1116
МП стадия роста массового производства										
при $Y_{кр}^{п.т}$ = 75% и $Y_{кр}^{п.т}(\delta)$ = 100%	4935	3948	2961	1974	1741	2114	2114	2114	2114	2114
при $Y_{кр}^{п.т}$ = 75% и $Y_{кр}^{п.т}(\delta)$ = 90%	3092	2473	1855	1237	1092	1326	1326	1326	1326	1326
Максимальный размер литографического поля:										
Площадь, см^2	3,20	4,00	4,84	4,84	8,00	8,00	8,00	5,72	5,72	5,72
Длина x ширина, мм	20·16	20·20	22·22	22·22	32·25	32·25	32·25	26·22	26·22	26·22
Максимальный диаметр пластины, на которой формируются	150	200	200	200	200	300	300	300	300	450

Таблица А (продолжение)

Годы / Характеристика	1988	1992	1994	1997	1999	2001	2004	2007	2010	2013
Уровень технологии (минимальная топологическая норма), нм	800	500	350	250	180	130	90	65	45	32
Размер краевой нерабочей зоны на пластине, мм	6	6	6	3	3	3	1	1	1	3
Средняя стоимость производства изделия с месячным запуском 25000 пластин, млн долларов	300	600	1000	1500	2000	3000	5000	7000	10000	15000
Допустимая стоимость готового изделия на функцию:										
ДОЗУ, микроцент/бит										
Стадия выхода на рынок	$1{,}9\cdot10^3$	480	240	80	42	21	7,4	2,6	0,93	0,33
Стадия начала массового производства	686	170	86	28	15	7,7	2,7	0,96	0,34	0,12
МП, микроцент/транзистор										
ЭЭМП стадия выхода на рынок	$62\cdot10^3$	$16\cdot10^3$	$8{,}4\cdot10^3$	$3\cdot10^3$	$1{,}7\cdot10^3$	176	62	22	7,7	2,75
ЭЭМП стадия роста массового производства	$42\cdot10^3$	$11\cdot10^3$	$5{,}7\cdot10^3$	$2{,}0\cdot10^3$	$1{,}1\cdot10^3$	107	38	13,3	4,71	1,66
ВСМП стадия роста массового производства	$9{,}7\cdot10^3$	$2{,}5\cdot10^3$	$1{,}3\cdot10^3$	470	245	97	34	12	4,31	1,52
Стоимость корпусирования изделия, цент/вывод										
ДОЗУ										
Максимальная	5,98	3,94	3,20	2,34	1,90	1,54	1,14	0,84	0,54	0,39
Минимальная	0,69	0,56	0,51	0,44	0,40	0,36	0,30	0,27	0,22	0,19
ЭЭМП										
Максимальная	4,78	3,89	3,51	2,11	1,90	1,60	1,17	1,00	0,98	0,93
Минимальная	1,62	1,33	1,21	1,04	0,90	0,80	0,66	0,64	0,49	0,42

Таблица А (окончание)

Годы / Характеристика	1988	1992	1994	1997	1999	2001	2004	2007	2010	2013
Уровень технологии (минимальная топологическая норма), нм	800	500	350	250	180	130	90	65	45	32
Стоимость тестера для тестирования изделия, тыс. долларов /вывод										
Максимальная	10	10	10	10	8,0	4,0	3,0	3,0	4,0	4,0
Минимальная	3	3	3	3	2,4	1,0	1,0	1,0	2,0	2,0

На тот период производство микросхем в СССР отставало от производства передовых стран мира на один УТ (в США и Японии производились ИМС с УТ 500 нм) или по временным срокам на три – четыре года.

За 15 лет, прошедших с тех пор, ведущие страны мира, переходя последовательно от одного УТ микросхем к другому, достигли в 2004 г. УТ 90 нм (см. табл. А).

Таким образом, отставание России в области микроэлектроники от мировых лидеров увеличилось до 20 лет, а с учетом существующих темпов развития и капиталоемкости производства ИМС можно утверждать, что это отставание навсегда.

В последнее десятилетие по уровню развития производства микросхем Россию обошли не только страны Западной Европы и Юго-Восточной Азии, но и Китай и Индия, в которых государство оказывает мощную финансовую поддержку созданию собственной микроэлектронной базы.

Конечно, несмотря на ограничения, возможна покупка современной фабрики для производства микросхем с УТ 90 нм и месячным выпуском в 25 тысяч трехсотмиллиметровых пластин за 5 миллиардов долларов (см. табл. А). Но эта фабрика будет оснащена только зарубежным специальным технологическим и контрольно-измерительным оборудованием для поддержания параметров инфрастуктуры, будет работать только на зарубежных материалах и реагентах, потреблять импортные комплектующие и обслуживаться по главным проблемам зарубежными специалистами.

Ведь фактически все базовые предприятия и научно-исследовательские институты по оснащению российской микроэлектроники оборудованием, материалами, реагентами и комплектующими развалены, а ведущие специалисты уехали в зарубежные страны. Восстановление разрушенной базы отечественной микроэлектроники и достижение мирового уровня потребует сотни миллиардов долларов капиталовложений.

За последние 15 лет в мировой микроэлектронике на основе проведенных научно-исследовательских работ и подготовки соответствующих специалистов сменилось несколько поколений специального технологического оборудования для проведения операций производства ИМС, несколько раз повышались требования к чистоте используемых на этих операциях материалов и реагентов, было разработано много новых технологических операций и введено много новых материалов в конструкцию микросхем.

Не обошел мировой прогресс и процессы химического осаждения из газовой (паровой) фазы (ХОГФ – chemical vapor deposition – CVD), которые выходят на ведущие позиции при формировании функциональных слоев микросхем по мере уменьшения размеров их элементов и повышения степени их интеграции (УТ). Естественно, что совершенствование процессов ХОГФ неразрывно связано с развитием промышленного оборудования для их реализации.

Однако закрытие или развал отечественных предприятий из-за отсутствия финансирования, прекращение научно-исследовательских работ, отъезд из страны ведущих ученых и специалистов и низкие зарплаты преподавателей российских вузов привели к отсутствию отслеживания достижений мирового прогресса в области оборудования и процессов ХОГФ.

Авторы поставили перед собой цель частично ликвидировать этот пробел и на основании единой методики анализа и изложения собрать, систематизировать, проверить и обобщить информацию по применению оборудования и процессов ХОГФ в технологии производства ИМС, изложенные в непереведенных в России монографиях, материалах конференций и статьях в научно-технических журналах, изданных за последние годы. Кроме того, авторы имеют практический опыт работы на современном зарубежном оборудовании для проведения процессов ХОГФ.

На основе предложенных классификаций процессов и оборудования ХОГФ, охватывающих все известные в настоящее время операции и установки химического осаждения функциональных слоев

2. Заказ № 1870.

ИМС, авторы разработали простую, удобную и наглядную форму их обозначения, что позволило значительно сократить объем книги за счет исключения словесных описаний процессов и оборудования.

В связи с этим большее внимание уделено зависимостям технологических характеристик процессов ХОГФ и электрофизических характеристик осаждаемых функциональных слоев микросхем от операционных (режимных, процессных) параметров оборудования. Проведен анализ механизмов, как традиционного термоактивированного осаждения, так и новой разновидности процессов ХОГФ – атомно-слоевого осаждения (АСО – atomic layer deposition – ALD).

Рассмотрены процессы ХОГФ всех функциональных слоев, используемых в производстве ИМС вплоть до УТ 90 нм, показаны способы их интеграции с другими операциями маршрутов изготовления микросхем и проанализированы их преимущества и недостатки по сравнению с другими процессами осаждения.

Прослежены тенденции развития процессов и оборудования ХОГФ функциональных слоев при повышении степени интеграции микросхем, изготавливаемых как по стандартной КМОП технологии, так и по технологии с трехмерной интеграцией и вертикальными полевыми транзисторами.

Авторы выражают благодарность руководству НИИ системных исследований Российской академии наук за создание условий для плодотворной работы и постоянную поддержку в процессе написания книги и признательность коллегам за плодотворные обсуждения ее разделов.

Список используемых сокращений

ALD – atomic layer CVD или atomic layer deposition, эквивалентно АС ХОГФ или АСО – атомно слоевое химическое осаждение из газовой фазы;

ALDR – atomic layer deposition reactor, эквивалентно реактор атомно-слоевого осаждения (АСО);

AP – atmospheric pressure (атмосферное давление);

AR – aspect ratio (аспектное отношение);

BEOL – back-end of line (часть технологического маршрута изготовления ИМС, связанная с формированием системы металлизации и межслойной изоляции);

BJR – bell jar type reactor, эквивалентно реактор колпакового типа;

BPSG – borophosphorosilicate glass, эквивалентно БФСС – борофосфоросиликатное стекло;

BSG – borosilicate glass, эквивалентно БСС – боросиликатное стекло;

BW – batch wafer system, эквивалентно система с групповой обработкой пластин;

CE CVD – catalyst-enhanced CVD, эквивалентно КА ХОГФ – катализаторноактивируемые процессы ХОГФ;

CLR – cluster system, эквивалентно кластерная система

CMOS technology – complimentary metal-oxide-semiconductor technology, эквивалентно КМОП технология;

CMP – chemical mechanical planarization, эквивалентно ХМП – химикомеханическая планаризация;

CNT – continuous treatment system, эквивалентно система с непрерывной обработкой пластин;

CR – conveyer type reactor, эквивалентно реактор конвейерного типа;

CVD – chemical vapor deposition, эквивалентно ХОГФ – химическое осаждение из газовой фазы

CW – cold wall system, эквивалентно система с холодной стенкой;

DC bias – direct current bias, эквивалентно постоянное напряжение автосмещения;

Digital CVD, эквивалентно процессы ХОГФ с дискретной подачей реагентов;

DRAM – dynamic random access memory, эквивалентно ДОЗУ – динамическое оперативное запоминающее устройство;

DRI – direct reagent injection, эквивалентно процессы ХОГФ с прямой (непосредственной) подачей реагентов;

DSC – discrete treatment system, эквивалентно система с дискретной обработкой пластин;

DUV PhE CVD – deep ultra-violet PhE CVD, эквивалентно ДУФ ФА ХОГФ – активируемые излучением глубокого ультрафиолета процессы ХОГФ;

ECR – electron cyclotron resonance, эквивалентно ЭЦР – электронноциклотронный резонанс;

FEOL – front-end of line (часть технологического маршрута изготовления ИМС, связанная с формированием транзисторов);

FL – functional layer, эквивалентно ФС – функциональный слой;

FSG – fluorine doped silicate glass, эквивалентно ФЛСС – фторолегированное силикатное стекло;

HDP CVD – high density plasma CVD, эквивалентно ПВП ХОГФ – процессы ХОГФ, активируемые плазмой высокой плотности (ПВП);

HDPR – high density plasma enhanced reagent system, эквивалентно система с активацией реагентов плазмой высокой плотности;

HDPR – high density plasma reactor, эквивалентно реактор с плазмой высокой плотности (ПВП);

High *k* dielectric – диэлектрик со значением диэлектрической постоянной (ДП) k выше, чем у термической двуокиси кремния ($k(SiO_2) = 3{,}9$),, эквивалентно ВДП диэлектрик;

HM – hard mask – твердая неорганическая маска;

HT – high temperature processes (высокотемпературный процесс осаждения с температурой выше 500°С);

HTR – horizontal tube type reactor, эквивалентно горизонтальный трубчатый реактор;

HW – hot wall system, эквивалентно система с горячей стенкой;

IC – integral circuit, эквивалентно ИМС – интегральная микросхема;

IMD – inter metal dielectric или **ILD** – interlevel dielectric, эквивалентно межслойный диэлектрик (межслойная изоляция);

InC HDP – inductive coupled HDP, эквивалентно индукционно связанная ПВП;

IND – induction heat system, эквивалентно система с индукционным нагревом;

IR PhE CVD – infrared PhE CVD, эквивалентно ИК ФА ХОГФ – активируемые инфракрасным излучением процессы ХОГФ;

LE CVD – laser enhanced CVD, эквивалентно активируемые лазерным когерентным излучением процессы ХОГФ;

LF – low frequency, эквивалентно НЧ – низкая частота;

LOCOS isolation – local oxidation silicon isolation, эквивалентно изоляция с помощью локального окисления кремния между МОП транзисторами в ИМС;

Low-*k* dielectric – диэлектрик со значением диэлектрической постоянной (ДП) *k* ниже, чем у термической двуокиси кремния ($k(SiO_2)$ = 3,9), эквивалентно НДП диэлектрик;

LP – low pressure (низкое давление);

LT – low temperature process (низкотемпературный процесс осаждения с температурой ниже 500°С);

LTO – low temperature oxide, эквивалентно НТО – низкотемпературный окисел;

MCH – multiple chamber system, эквивалентно многокамерная (многореакторная) система;

MEMS – micro-electromechanical system, эквивалентно МЭМС – микроэлектромеханические системы;

MO CVD – metalorganic CVD, эквивалентно МО ХОГФ – процессы ХОГФ из металлорганических соединений;

MOSFET – metal-insulator-semiconductor field-effect transistor, эквивалентно МОП транзистор;

MW – microwave, эквивалентно СВЧ – сверхвысокая частота;

OzE CVD – ozone enhanced CVD, эквивалентно активируемые озоном процессы ХОГФ;

PDL – pulsed deposition layer или pulsed layer CVD, эквивалентно ИС ХОГФ или ИОС – импульсное химическое осаждение слоев из газовой фазы;

PDLR – pulsed deposition layer reactor, эквивалентно реактор импульсного осаждения слоев (ИОС);

PE CVD – plasma enhanced CVD, эквивалентно ПА ХОГФ – плазмоактивируемые процессы ХОГФ;

PER – plasma enhanced reagent system, эквивалентно система с плазменной активацией реагентов;

PhE CVD – photon enhanced CVD, эквивалентно ФА ХОГФ – фотонноактивируемые процессы ХОГФ;

PhER – photon enhanced reagent system, эквивалентно система с активацией реагентов излучением (фотонами);

PMD – premetal dielectric, эквивалентно диэлектрик между электродами транзисторов и первым уровнем металлизации (проводящей разводки);

PPSR – planar parallelsided type reactor, эквивалентно планарный реактор или реактор плоскопараллельного типа;

PSG – phosphorosilicate glass, эквивалентно ФСС – фосфоросиликатное стекло;

PVD – physical vapor deposition, эквивалентно ФОГФ – физическое осаждение из газовой фазы;

R – radicals, эквивалентно ХАЧ – химически активные частицы, к которым относятся свободные атомы и радикалы;

RAD – radiant heat system, эквивалентно система с радиационным нагревом;

RAP – rapid heating system, эквивалентно система с быстрым неравновесным нагревом;

RE CVD – radical enhanced CVD, эквивалентно РА ХОГФ – радикально-активируемые процессы ХОГФ;

RES – resistance heat system, эквивалентно система с резистивным нагревом;

RF – radio frequency = **HF** – high frequency, эквивалентно ВЧ – высокая частота;

RP – reduced pressure (пониженное давление)

RTP – rapid thermal processes, эквивалентно БТП – быстрые термические процессы;

S/D series resistance – последовательное сопротивление областей исток/стока МОП транзистора;

SA – subatmospheric pressure (субатмосферное давление);

SCE – short channel effects (короткоканальные эффекты МОП транзистора);

SCH – single chamber system, эквивалентно однокамерная (однореакторная) система;

SDE-S/D extension – область стокового расширения под затвор;

SHW – super hot wall system, эквивалентно система с супергорячей стенкой;

SMIF – standard mechanical interface facility, эквивалентно СМИФ – стандартный механический интерфейс;

SOI – silicon on insulator, эквивалентно КНИ – кремний на изоляторе;

SRAM – static random access memory, эквивалентно СОЗУ – статическое оперативное запоминающее устройство;

STI – shallow trench isolation, эквивалентно мелкощелевая или просто щелевая изоляция между МОП транзисторами в ИМС;

SW – single wafer system, эквивалентно система с поштучной (индивидуальной) обработкой пластин;

TC HDP – transformer coupled HDP, эквивалентно трансформаторно связанная ПВП;

TN – technology node, эквивалентно УТ – уровень технологии;

UCG – reagent supply using carrier gas, эквивалентно процессы ХОГФ с подачей реагентов с помощью газа-носителя;

UHV – ultra high vacuum (ультравысокий вакуум);

Ultra low *k* dielectric – диэлектрик с ультранизким значением диэлектрической постоянной (ДП) (*k* ниже чем 2,0), эквивалентно УНДП диэлектрик;

USG – undoped silicate glass, эквивалентно нелегированные силикатные стекла;

UV PhE CVD – ultra-violet PhE CVD, эквивалентно УФ ФА ХОГФ – активируемые ультрафиолетовым излучением процессы ХОГФ;

VL PhE CVD – visible light PhE CVD, эквивалентно ВС ФА ХОГФ – активируемые излучением видимого света процессы ХОГФ;

VTR – vertical tube type reactor, эквивалентно вертикальный трубчатый реактор;

WW – warm wall system, эквивалентно система с теплой стенкой;

b – byproduct, эквивалентно ПП – конечный газообразный побочный продукт;

ir – initial reagent, эквивалентно ИР – исходный реагент;

Введение

Осаждение из газовой фазы (vapor deposition) можно определить как конденсацию газообразных (парообразных) элементов или соединений с образованием твердых осадков. Газовая фаза может иметь тот же состав, что и осадок. Это обычный случай физического осаждения из газовой фазы (ФОГФ или PVD – physical vapor deposition), при котором покрытия получаются только за счет конденсации вещества. К ФОГФ относятся процессы термического вакуумного испарения и ионного распыления материалов [1].

При химическом осаждении из газовой фазы (ХОГФ или CVD – chemical vapor deposition) состав газовый фазы и состав осадка существенно различаются. Летучее соединение осаждаемого элемента подается к подложке, где подвергается термическому разложению (пиролизу) или вступает в восстановительные химические реакции с другими газами (или парами); при этом нелетучие продукты реакций осаждаются на поверхность подложки. Осадки образуются в результате большого количества химических реакций, протекающих в газовой фазе вблизи от поверхности подложки и на самой поверхности подложки, что в значительной мере усложняет процесс осаждения, но делает его гораздо более универсальным и гибким. Процессы ХОГФ иногда называют реактивным осаждением из газовой (парогазовой или паровой) фазы (reactive deposition).

ХОГФ – универсальный и энергетически экономичный (относительно ФОГФ) метод атомно-молекулярного формирования покрытий путем контролируемого осаждения вещества в виде отдельных атомов или молекул в целях получения пленок с требуемыми свойствами (заданной плотности, толщины, ориентации, состава и т.д.). При ХОГФ материал осаждается в виде порошка, если химическая реакция образования его частиц в твердом состоянии протекает только в газовой фазе, и в виде пленочного покрытия, если реакция образования твердых частиц материала происходит на поверхности подложки. Очевидно, что для получения функциональных слоев ИМС пригодна только вторая группа процессов химического осаждения из газовой фазы.

ГЛАВА I

КЛАССИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ХОГФ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СЛОЕВ ИМС

В настоящее время к ХОГФ материалов относят многочисленные группы физико-химических гетерогенных многомаршрутных и многостадийных процессов, протекающих на границе раздела двух фаз: твердой (поверхности подложки) и газообразной (газа, пара или газовой низкотемпературной неравновесной плазмы) с участием большой совокупности инертных и химически активных нейтральных и заряженных газовых частиц, электронов и фотонов в широком (от 0,025 до 500 эВ) диапазоне энергий. Классификации отдельных групп процессов ХОГФ, используемых в производстве ИМС, по различным признакам предпринимались во многих отечественных и зарубежных работах [2-8].

На современном этапе развития эти классификации могут быть объединены в виде следующей схемы (рис. 1), включающей четыре большие группы процессов ХОГФ: атмосферного давления (atmospheric pressure – AP CVD) (760 торр), субатмосферного давления (subatmospheric pressure – SA CVD) (20–700 торр), низкого давления (low pressure – LP CVD) (10^{-2}–10 торр) и сверхнизкого давления (ultra high vacuum – UHV CVD) (10^{-3}–10^{-6} торр).

Рис. 1. Классификация процессов ХОГФ

Каждая из групп, в свою очередь, подразделяется на более мелкие подгруппы по виду активации, способу подачи реагентов, виду группы материалов, к которой относится осаждаемый слой, и по химическому составу газовой фазы

Процессы ХОГФ только с термической активацией подразделяются на низкотемпературные процессы (LT – low temperature processes) до 500°С, которые выдерживает алюминиевая металлизация и высокотемпературные процессы (HT – high temperature processes) свыше 500°С, которые могут быть использованы только на транзисторной части изготовления ИМС (front-end of line – FEOL). Кроме того, обе группы процессов ХОГФ могут разделяться по скорости нагрева подложки (пластины):

– на обычные равновесные термические процессы, в которых подложка нагревается до рабочей температуры в течение минут, приходя в тепловое равновесие с нагретым подложкодержателем или нагретой реакционной зоной;

– на быстрые термические процессы (БТП) (rapid thermal processes – RTP), в которых подложка достигает стационарной рабочей температуры (не приходя в термическое равновесие с подложкодержателем или реакционной зоной) с помощью лампового нагрева со скоростями 25–150°С/сек [9].

Следует отметить, что существуют чисто плазмохимические (plasma chemical) и чисто фотоннохимические (photon chemical) процес-

сы ХОГФ, в которых нет специального активирующего воздействия температуры на пластины (подложкодержатели). Такие процессы в настоящей работе не рассматриваются.

Процессы ХОГФ с дополнительной активацией (дополнительной к термической активации) подразделяются по виду активации:

– на плазмоактивируемые процессы — ПА ХОГФ (plasma enhanced CVD or plasma assisted CVD – PE CVD or PA CVD);

– на фотонноактивируемые процессым — ФА ХОГФ (процессы ХОГФ, активируемые излучением (photon enhanced CVD – PhE CVD);

– на радикальноактивируемые процессы — РА ХОГФ (процессы ХОГФ, активируемые химически активными частицами (радикалами)) (radical enhanced CVD – RE CVD);

– на катализаторноактивируемые процессы — КА ХОГФ (процессы ХОГФ, активируемые адсорбированными на поверхности газовыми частицами, играющими роль катализатора реакции осаждения) (catalyst enhanced CVD – CE CVD).

Плазмоактивируемые процессы ХОГФ могут разделяться по виду плазмы, используемой для активации на процессы, активируемые:

– импульсной плазмой (импульсные ПА ХОГФ) (pulsed PE CVD);

– плазмой высокой плотности (ПВП) (ПВП ХОГФ) (high density plasma CVD – HDP CVD);

– плазмой разной частоты: низкочастотной (НЧ), меньше 1 МГц (low frequency plasma), высокочастотной (ВЧ), обычно 13,56 МГц и 27,12 МГц (high frequency plasma), и сверхвысокочастотной (СВЧ), обычно 2,45 ГГц (microwave plasma);

– двухчастотной плазмой (dual frequency plasma).

Процессы, активируемые плазмой высокой плотности (ПВП), могут классифицироваться по виду разряда, создающего плазму высокой плотности:

– на СВЧ ЭЦР (электронно-циклотронный резонанс) ПВП (electron cyclotron resonance high density plasma – ECR HDP – ECR HDP CVD);

– на ВЧ резонансную индукционно связанную ПВП (inductive coupled RF (radio frequency) HDP – InC HDP CVD);

– и на ВЧ трансформаторно связанную ПВП (transformer coupled RF HDP – TC HDP CVD).

Фотонноактивируемые процессы ХОГФ по виду и спектральному диапазону используемого излучения могут классифицироваться на процессы, активируемые:

– лазерным когерентным излучением (laser enhanced CVD – LE CVD);

– инфракрасным излучением (infrared) (ИК ФА ХОГФ – IR PhE CVD);

– излучением видимого света (visible light) (ВС ФА ХОГФ – VL PhE CVD);

– ультрафиолетовым излучением (ultra-violet) (УФ ФА ХОГФ – UV PhE CVD);

– глубоким ультрафиолетовым излучением (deep ultra-violet) (ДУФ ФА ХОГФ – DUV PhE CVD).

Радикальноактивируемые процессы ХОГФ могут классифицироваться по виду используемых химически активных частиц (радикалов) на процессы с использованием:

– озона (ozone enhanced CVD – OzE CVD);

– атомарного азота (atomic nitrogen CVD);

– атомарного водорода (atomic hydrogen CVD).

Катализаторноактивируемые процессы ХОГФ могут классифицироваться по виду газа (или пара), частицы которого, адсорбированные на поверхности подложки, играют роль катализатора.

По способу подачи реагентов процессы ХОГФ подразделяются на процессы:

– с непрерывной подачей всех реагентов, участвующих в реакции осаждения функционального слоя;

– с дискретной разнесенной во времени подачей каждого из реагентов, участвующих в реакции осаждения функционального слоя.

Процессы ХОГФ с непрерывной подачей реагентов классифицируются на процессы:

– с подачей реагентов с помощью газа-носителя (reagent supply using carrier gas-UCG);

– с прямой (непосредственной) подачей реагентов (direct reagent injection – DRI).

В случае использования жидких реагентов газ-носитель пробулькивается сквозь них или проходит над их поверхностью, захватывая некоторое количество жидких реагентов и подавая их в реактор. Скорость подачи жидкого реагента в реактор имеет нелинейную зависимость от скорости подачи (потока, расхода) газа-носителя, что определяет трудности количественной калибровки подачи жидкого реагента. Кроме того, способ подачи жидкого реагента с помощью газа-носителя чувствителен к рабочему давлению, длине линии подачи реагента, уровню жидкого реагента в емкости, особенно в

конце использования, и температуре емкости с жидким реагентом. Относительно малые количества жидкого реагента могут быть поданы в реактор таким способом.

Способ прямой подачи жидкого реагента в реактор включает его нагрев в емкости, превращение в пар и подачу пара по нагретой линии в реактор. Этот способ исключает большинство проблем способа с использованием газа-носителя, легко количественно калибруется подача жидкого реагента, но скорость испарения жидкого реагента зависит от конструкции и материала емкости и испарителя (нагревателя). Чем выше температура испарителя, тем большее количество жидкого реагента может подаваться в реактор, но температура испарителя ограничивается термической стабильностью жидкого реагента.

Процессы ХОГФ с дискретной подачей реагентов (digital CVD) классифицируются:

– на процессы, в которых в промежутке между подачей каждого из реагентов, участвующих в реакции осаждения функционального слоя, происходит откачка системы или ее продувка инертным газом при том же давлении, что и при подаче реагентов, так что реагенты не встречаются в газовой фазе у поверхности подложки, а происходит периодическая самоостанавливающаяся реакция одного подаваемого реагента с адсорбируемым на поверхности подложки слоем другого реагента. Такие процессы послойного ХОГФ, контролируемые поверхностной химией, называются процессами атомно слоевого химического осаждения из газовой фазы (АС ХОГФ или сокращенно АСО) (atomic layer CVD – AL CVD или сокращенно atomic layer deposition – ALD) [10];

– на процессы, в которых в промежутке между подачей каждого из реагентов, участвующих в реакции осаждения функционального слоя, происходит очень быстрая продувка системы инертным газом при повышенном давлении. Очевидно, что в этом случае реагенты имеют возможность более длительного взаимодействия на поверхности подложки, так как скорости осаждения слоев в несколько раз выше, чем при атомно-слоевом осаждении. Такие процессы ХОГФ называются процессами импульсного химического осаждения слоев из газовой фазы (ИС ХОГФ или сокращенно ИОС) (pulsed layer CVD – PL CVD или сокращенно pulsed deposition layer – PDL) [10].

Естественно, что термоактивируемые процессы ХОГФ с дискретной подачей реагентов также могут быть дополнительно активи-

рованы плазмой (ПА АСО – PE ALD), фотонами (ФА ИОС – PhE PDL) и радикалами (PA ACO – RE ALD).

По группе материалов, к которой относится осаждаемый слой, процессы ХОГФ подразделяются на процессы осаждения полупроводников, диэлектриков, металлов, силицидов и нитридов металлов.

К полупроводникам относятся:

– эпитаксиальные монокристаллические пленки кремния (Si), германия (Ge) и гетероструктуры кремний – германий ($Si_{1-x}Ge_x$);

– пленки поликремния (Si*) нелегированного и легированного, аморфного кремния (Si^a), аморфного гидрогенизированного (содержащего водород) кремния (Si^{aH}) и поликремния с полусферическими зернами (hemispherical grains) (Si^{HSG}).

К диэлектрикам относятся:

– аморфные пленки двуокиси кремния (SiO_2);

– аморфные пленки силикатных стекол нелегированных (undoped silicate glass – USG), легированных фосфором (фосфоросиликатное стекло – ФСС) (phosphorosilicate glass – PSG), легированных бором (боросиликатное стекло – БСС) (borosilicate glass – BSG), легированных бором и фосфором (борофосфоросиликатное стекло – БФСС) (borophosphorosilicate glass – BPSG);

– стехиометрические пленки нитрида кремния (Si_3N_4), нестехиометрические пленки нитрида кремния (Si_xN_y), гидрогенизированного нитрида кремния, ($Si_xN_yH_z$), пленки оксинитрида кремния ($Si_xO_yN_z$);

– пленки диэлектриков с низкой диэлектрической постоянной (low *k* dielectrics), например пленка фторолегированного силикатного стекла (ФЛСС) (fluorine doped silicate glass – FSG);

– пленки диэлектриков с высокой диэлектрической постоянной (high *k* dielectrics), например пленка окиси тантала (Ta_2O_5).

К металлам относятся пленки вольфрама (W), титана (Ti), тантала (Ta), алюминия (Al) и меди (Cu).

К силицидам и нитридам металлов относятся пленки силицида (WSi_2) и нитрида (WN) вольфрама, силицида ($TiSi_2$) и нитрида (TiN) титана, нитрида тантала (TaN).

В случае если на поверхности подложки располагаются слои разных материалов, то процессы ХОГФ могут подразделяться на селективные (selective) и неселективные (nonselective) процессы.

При селективных процессах ХОГФ пленка осаждается только на участки подложки, где находится определенный материал. Например, осаждение пленки вольфрама или эпитаксиальной (epitaxial)

пленки $Si_{1-x}Ge_x$ на поверхность подложки со слоем двуокиси кремния, в котором вскрыты участки к монокремнию, происходит только на участках монокремния [11].

В неселективных процессах ХОГФ осаждение пленок происходит на всю поверхность подложки независимо от вида материалов на ее поверхности. Может только наблюдаться изменение в структуре пленок, например, пленки $Si_{1-x}Ge_x$ одновременно растут на участках монокремния как эпитаксиальные, а на поверхности двуокиси кремния как поликристаллические.

И наконец, процессы ХОГФ пленок материалов могут классифицироваться по химическому составу газовой фазы, т.е. по виду группы химических реагентов или конкретных химических реагентов, используемых для осаждения пленки материала. Например, для ХОГФ пленок нелегированного силикатного стекла (USG) могут быть использованы следующие группы реагентов (газовых систем):

– силан и кислород (SiH_4/O_2);
– силан и закись азота (SiH_4/N_2O);
– тетраэтоксисилан $Si(OC_2H_5)_4$ (ТЭОС) (TEOS – tetraetylortosilicate);
– ТЭОС и кислород ($TEOS/O_2$);
– ТЭОС и озон ($TEOS/O_3$).

А процессы химического осаждения пленок материалов из металлорганических (metalorganic – MO) соединений обычно называют МО ХОГФ или МО CVD процессами.

Алгоритм обозначения процессов ХОГФ, согласно предложенной классификации, приведен в табл. 1. Обозначения и химические формулы материалов функциональных слоев и реагентов, использующихся в процессах ХОГФ при производстве ИМС, представлены соответственно в табл. 2 и 3 [2–8].

Таблица 1

Алгоритм обозначения процессов ХОГФ согласно классификации

(1) Обозначается область рабочего давления процесса ХОГФ: AP — атмосферное давление; SA — субатмосферное давление; LP — низкое давление; UHV — сверхнизкое давление.

(2) Равновесная или стационарная активация процесса ХОГФ не указывается, в противном случае обозначается способ активации: R — быстрый; pulsed — пульсирующий; modulated — модулированный.

(3) Если дополнительной активации процесса ХОГФ нет, то для термической активации обозначается диапазон температур: LT — низкотемпературный; HT — высокотемпературный. Быстрая термическая активация обозначается как RT. Если дополнительная активация есть, то процесс ХОГФ считается низкотемпературным, и обозначается вид дополнительной активации: PE — плазменная активация; HDP — активация плазмой высокой плотности; RE — радикальная активация; PhE — фотонная активация; CE — активация катализатором.

(4) В случае непрерывной подачи всех реагентов процесс ХОГФ обозначается как CVD, в случае дискретной подачи реагентов процесс ХОГФ обозначается как ALD (или PDL). Для процессов селективного ХОГФ перед обозначением процесса указывается: SEL — селективный.

(5) Указывается обозначение или химическая формула материала осаждаемой в процессе ХОГФ пленки. Для материалов, легируемых в процессе осаждения, в квадратных скобках указывается химическая формула легирующей примеси: P — фосфор; B — бор; As — мышьяк; Sb — сурьма; Si — кремний; Cu — медь.

(6) В круглых скобках через косую черту указываются обозначения или химические формулы компонентов газовой системы (смеси), используемой в процессе ХОГФ пленки. В случае, если реагент подается в реактор с помощью газа-носителя, формула газа-носителя указывается рядом с реагентом через дефис. В случае дискретной подачи реагентов в фигурных скобках обозначается продувочный газ или символ откачки реактора {$p\downarrow$}. В случае продувки реактора газом при повышенном относительно процессного давлении рядом с обозначением газа указывается символ повышения давления в реакторе {$p\uparrow$}.

Примеры:

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
LP	pulse	PE	CVD	USG	(TEOS-He/O_2)
LP		RE	ALD	Al_2O_3	(TMA-Ar {Ar} H_2O-Ar)

Таблица 2

Обозначения и химические формулы материалов функциональных слоев ИМС, осаждаемых в процессах ХОГФ

№	**Наименование материала функционального слоя**	**Обозначение**	**Химическая формула**
1	Эпитаксиальный монокристаллический кремний (epitaxial monocrystal silicon)	Si	Si
2	Эпитаксиальный монокристаллический германий (epitaxial monocrystal germanium)	Ge	Ge
3	Эпитаксиальная гетероструктура кремний – германий (epitaxial heterostructure silicon — germanium)	$Si_{1-x}Ge_x$	$Si_{1-x}Ge_x$
4	Нелегированный поликремний (undoped polysilicon)	Si^*	Si
5	Нелегированный поликремний с полусферическими зернами (hemispherical grains)	Si^{HSG}	Si
6	Легированный элементом X поликремний (X doped polysilicon)	$Si^*[X]$	Si
7	Аморфный кремний	Si^a (a-Si)	Si
8	Аморфный гидрогенизированный (hydrogenated) (содержащий водород) кремний	Si^{aH} (aH-Si)	Si
9	Стехиометрическая двуокись кремния (silicon dioxide) с тетраэдральной структурой ближнего порядка	SiO_2	SiO_2
10	Аморфное нелегированное силикатное стекло (undoped silicate glass)	USG	SiO_2
11	Аморфное легированное фосфором силикатное стекло (phosphorosilicate glass)	PSG	P_2O_5/SiO_2

3 Заказ № 1870.

Таблица 2 (продолжение)

№	Наименование материала функционального слоя	Обозначение	Химическая формула
12	Аморфное легированное бором силикатное стекло (borosilicate glass)	BSG	B_2O_3/SiO_2
13	Аморфное легированное бором и фосфором силикатное стекло (borophosphorosilicate glass)	BPSG	$B_2O_3/P_2O_5SiO_2$
14	Стехиометрический нитрид кремния (silicon nitride)	Si_3N_4	Si_3N_4
15	Аморфный нестехиометрический нитрид кремния (amorphous nonstochiometric silicon nitride)	$Si_xN_y^{a}$ (a-Si_xN_y)	Si_xN_y
16	Аморфный гидрогенизированный нитрид кремния (amorphous hydrogenated silicon nitride)	$Si_xN_y^{aH}$ (aH-Si_xN_y)	$Si_xN_yH_z$
17	Оксинитрид кремния (silicon oxynitride)	SON	SiO_xN_y SiON
18	Фторолегированное силикатное стекло (fluorine doped silicate glass)	FSG	$(SiO_2)_x(Si_2O_3F_2)_{1-x}$
19	Водородный силсесквиоксан (hydrogen silsesquioxane)	HSQ	Кремнийорганический материал
20	Метил силсесквиоксан (methyl silsesquioxane)	MSQ	Кремнийорганический материал
21	Аморфный углерод (amorphous carbon)	C^{a} (a-C)	C
22	Аморфный фтороуглерод (amorphous fluorocarbon)	FC^{a} (a-FC)	Фторуглеродный материал
23	Алмазоподобный углерод (diamond-like carbon)	DLC	C
24	Алмазоподобный фтороуглерод (diamond-like fluorocarbon)	FDLC	Фторуглеродный материал

Таблица 2 (окончание)

№	**Наименование материала функционального слоя**	**Обозна-чение**	**Химическая формула**
25	Полимеры на основе парилена (parylene-based polymers)	PRL	Органические материалы
26	Окись тантала (tantalum oxide)	Ta_2O_5	Ta_2O_5
27	Окись гафния (hafnium dioxide)	HfO_2	HfO_2
28	Нитрид гафния (hafnium nitride)	HfN	HfN
29	Окись алюминия (aluminium oxide — alumina)	Al_2O_3	Al_2O_3
30	Окись циркония (zirconium dioxide)	ZrO_2	ZrO_2
31	Барий стронций титанат (barium strontium titanate)	BST	$(Ba_xSr_{1-x})TiO_3$
32	Вольфрам (tungsten)	W	W
33	Титан (titanium)	Ti	Ti
34	Тантал (tantalum)	Ta	Ta
35	Алюминий (aluminium)	Al	Al
36	Медь (copper)	Cu	Cu
37	Силицид вольфрама (tungsten silicide)	WSi_2	WSi_2
38	Силицид титана (titanium silicide)	$TiSi_2$	$TiSi_2$
39	Нитрид вольфрама (tungsten nitride)	WN	WN
40	Нитрид титана (titanium nitride)	TiN	TiN
41	Нитрид тантала (tantalum nitride)	TaN	TaN

Таблица 3

Обозначения и химические формулы реагентов, используемых в процессах ХОГФ при осаждении функциональных слоев ИМС

№	Наименование реагента	Обозначение	Химическая формула
1	Силан (silane)	SiH_4	SiH_4
2	Дихлорсилан (dichlorosilane)	SiH_2Cl_2	SiH_2Cl_2
3	Четыреххлористый кремний (silicon tetrachloride)	$SiCl_4$	$SiCl_4$
4	Герман (germane)	GeH_4	GeH_4
5	Диборан (dibonrane)	B_2H_6	B_2H_6
6	Фосфин (phosphine)	PH_3	PH_3
7	Арсин (arsine)	AsH_3	AsH_3
8	Аммиак (ammonia)	NH_3	NH_3
9	Закись азота (nitrous oxide)	N_2O	N_2O
10	Азот(nitrogen)	N_2	N_2
11	Водород (hydrogen)	H_2	H_2
12	Гелий (helium)	He	He
13	Тетраэтоксисилан — тетраэтилортосиликат (tetraethoxysilane — tetraethylorthosilicate)	TEOS	$Si(OC_2H_5)_4$
14	Триметилфосфат (trimethylphosphate)	TMPO	$PO(OCH_3)_3$
15	Триэтилфосфат (triethylphosphate)	TEPO	$PO(OC_2H_5)_3$
16	Триметилфосфит (trimethylphosphite)	TMP	$P(OCH_3)_3$
17	Триэтилфосфит (triethylphosphite)	TEP	$P(OC_2H_5)_3$
18	Триметилборат (trimethylborate)	TMB	$B(OCH_3)_3$

Таблица 3 (продолжение)

№	Наименование реагента	Обозначение	Химическая формула
19	Триэтилборат (triethylborate)	TEB	$B(OC_2H_5)_3$
20	Кислород (oxygen)	O_2	O_2
21	Озон (ozone)	O_3	O_3
22	Четыреххлористый титан (titanium tetrachloride)	$TiCl_4$	$TiCl_4$
23	Тетракисдиметиламинотитан (tetrakisdimethylaminotitanium)	TDMAT	Металло-органическое соединение (МОС)
24	Тетракисдиэтиламинотитан (tetrakisdiethylaminotitanium)	TDEAT	МОС
25	Гексафторид вольфрама (tungsten hexafluoride)	WF_6	WF_6
26	Гексакарбонил вольфрама (tungsten hexacarbonyl)	$W(CO)_6$	$W(CO)_6$
27	Бис(терт-бутилимидо)бис (диметиламидо) вольфрам (bis(tert-butylimido)bis(dimethylamido) tungsten)	TBIDMW	МОС
28	Пятихлористый тантал (tantalum pentachloride)	$TaCl_5$	$TaCl_5$
29	Этоксид тантала (tantalum ethoxide)	TAETO	МОС
30	Тетраэтоксидиметиламиноэтоксид тантала (tantalum tetraethoxy dimethylaminoethoxide)	TATDMAE	МОС
31	Терт-бутилимидотрисдиэтиламидотантал tert-buthylimido trisdiethylamidotantalum	TBTDET	МОС $(Et_2N)_3Ta = N^tBu$

Таблица 3 (продолжение)

№	**Наименование реагента**	**Обозначение**	**Химическая формула**
32	Трехлористый алюминий (aluminium trichloride)	$AlCl_3$	$AlCl_3$
33	Триметилалюминий (trimethylaluminium)	TMA	$Al(CH_3)_3$
34	Диметилалюминий гидрид (dimethyl aluminium hydride)	DMAH	$Al(CH_3)_2H$
35	Триизобутилалюминий (triisobutyl aluminium)	TIBA	$Al(C_4H_9)_3$
36	(Циклопентадиенил)(триэтилфосфин) медь (cyclopentadienyl) (triethylphosphine) copper	$(CPD)Cu(I)(PEt_3)$ или CpCuTEP	MOC
37	(Гексафторацетилацетонат) (винилтриметилсилан) медь (hexafluoroacetylacetonate) (vinyltrimethylsilane) copper)	(hfac)Cu(I)(VTMS)	MOC
38	Бис(гексафторацетилацет онат) медь (bis(hexafluoroacetylacetonate) copper)	$Cu(II)(hfac)_2$	MOC
39	Четырехлористый цирконий (zirconium tetrachloride)	$ZrCl_4$	$ZrCl_4$
40	Тетра (трет-бутилокси) цирконий (tetra(tert-bytiloxy) zirconium)	TTBZ	MOC
41	Четырехлористый гафний (hafnium tetrachloride)	$HfCl_4$	$HfCl_4$
42	Тетракис этилметиламид гафний (tetrakis ethylmethylamide hafnium)	TEMAH	$Hf[N(CH_3)(C_2H_5)]_4$ MOC
43	Тетракис диэтиламидогафний (tetrakis diethylamidohafnium)	TDEAH	$Hf[NO(C_2H_5)_2]_4$ MOC

Таблица 3 (продолжение)

№	Наименование реагента	Обозначение	Химическая формула
44	Трет-бутилокси гафний (tert-bytiloxy hafnium)	TBOH	$Hf(O\text{-}t\text{-}C_4H_9)$ MOC
45	Пары воды (water vapor)	H_2O	H_2O
46	Бутан (butane)	C_4H_{10}	C_4H_{10}
47	Бис(дипивалойлметанато) барий (bis(dipivaloylmetha-nato) barium)	$Ba(DPM)_2$	MOC
48	Бис(дипивалойлметанато) стронций (bis(dipivaloylme-thanato) strontium)	$Sr(DPM)_2$	MOC
49	(Метилпентандиол)-бис(ди-пивалойлметанато) титан (methylpentanediol)-(bis (dipivaloylmethanato) titanium)	$Ti(MPD)(DPM)_2$	MOC
50	Бис[(метоксиэтокси) этокси] ацетат барий bis[(methoxyethoxy)ethoxy] acetate barium)	$Ba(meea)_2$	MOC
51	Бис[(метоксиэтокси) этокси]ацетат стронций bis[(methoxyethoxy)ethoxy] acetate strontium)	$Sr(meea)_2$	MOC
52	Бис(изопрокси)-бис (метоксиэтокси)ацетат титан bis(isoproxy)-bis (methoxyethoxy)acetate titanium)	$Ti(O^iPr)_2(meac)_2$ или $Ti(i\text{-}PrO)_2(meac)_2$	MOC
53	Бис(тетраметилгептанди-онат)барий(bis(tetramethyl-heptanedionate) barium)	$Ba(THD)_2$	MOC

Таблица 3 (окончание)

№ п/п	Наименование реагента	Обозначение	Химическая формула
54	Бис(тетраметилгептандионат) стронций (bis (tetramethylheptanedionate) strontium)	$Sr(THD)_2$	МОС
55	Бис(тетраметилгептандионат)-бис(изопропокси) титан (bis(isoproxy)-bis (tetramethylheptanedionate) titanium)	$Ti(THD)_2(i\text{-}PrO)_2$	МОС

ГЛАВА 2

ХАРАКТЕРИСТИКИ СТРУКТУРЫ ДО И ПОСЛЕ ОПЕРАЦИИ ХОГФ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО СЛОЯ

На операцию ХОГФ функционального слоя в общем случае поступает структура со сформированным в подслое или подложке топологическим рисунком (гладкие подслой или подложка являются частными случаями), которая имеет следующие исходные характеристики (рис. 2, а).

1. Материал подложки или подслоя или материалы подслоев.
2. Площади материалов подслоев на пластине.
3. Параметры рельефа подслоя (подложки), включающие:
   - наименьший период регулярных структур: ступенек, канавок, отверстий (параметр «с» на рис. 2, а);
   - ширину (диаметр) и высоту (глубину) элементов регулярных структур (ступенек, канавок, отверстий) с наименьшим периодом (параметры «а», «b», «h_0» на рис. 2, а);
   - ширину (диаметр) и высоту (глубину) наиболее узких и наиболее высоких (глубоких) одиночно расположенных ступенек, канавок, отверстий.

Отношение глубины канавки к ее ширине, глубины отверстия к его диаметру и высоты ступеньки к ее ширине называется аспектным отношением (aspect ratio – *AR*) и служит важной характеристикой рельефа с точки зрения его покрытия или планаризации осаждаемыми пленками.

С операции ХОГФ могут выходить структуры трех видов.

1. Структуры с тонкими (1,0–100 нм) и толстыми (500–1500 нм) пленками, осажденными на гладкую поверхность подложки, используемые в качестве приборных, адгезионных, стопорных, защитных, маскирующих и антиотражающих функциональных слоев (ФС).

2. Структуры с тонкими пленками, осажденными на рельефную поверхность подложки, используемые в качестве зародышеобразующих (seed, nucleation), смачивающих (wetting), адгезионных (adhesive) и барьерных (barrier) ФС.

3. Структуры с толстыми пленками, осажденными на рельефную поверхность подложки, используемые в качестве заполняющих и планаризующих рельеф ФС изоляции и межслойной металлизации.

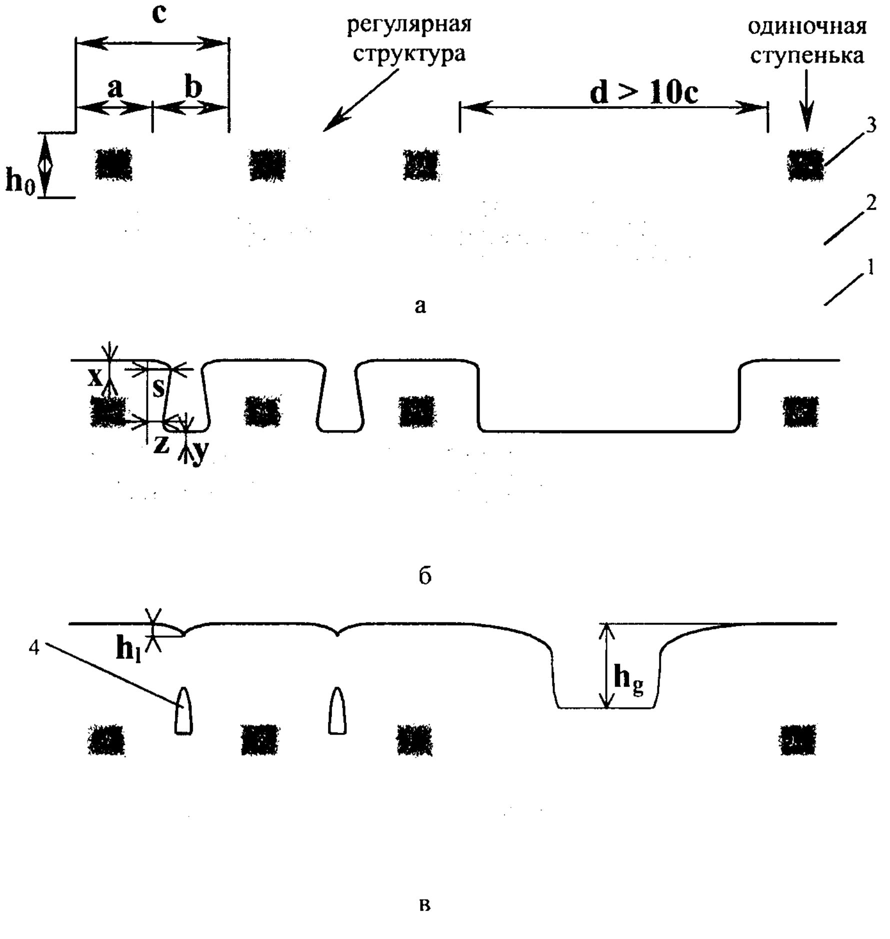


Рис. 2. Вид структуры до *а* и после *б*, *в* операции ХОГФ функционального слоя: *б* – тонкого адгезионного, барьерного или зародышевого слоя; *в* – толстого планаризирующего слоя: *1* – подложка; *2* – планарный подслой; *3* – рельефный подслой; *4* – пустота (void); *с* – период между ступеньками (канавками) в регулярной структуре; *a*, *b* – ширина соответственно ступенек и канавок в регулярной структуре; h_0 – начальная высота ступенек или глубина канавок; h_g – конечная высота ступенек или глубина канавок на глобальном рельефе; h_l – конечная высота ступенек или глубина канавок на локальном рельефе

Структуры первого вида, выходящие с операции ХОГФ, имеют следующие характеристики.

1.1. Средняя толщина ФС на подложке:

$$d_{ФС} = [d_{ФС}(max) + d_{ФС}(min)]/2, \qquad (2.1)$$

где $d_{ФС}(max)$ и $d_{ФС}(min)$ – соответственно максимальная и минимальная толщины ФС на подложке (пластине).

1.2. Неравномерность толщины ФС на подложке, %.

$$r(d_{ФС}) = [d_{ФС}(max) - d_{ФС}(min)]/[d_{ФС}(max) + d_{ФС}(min)]100 \qquad (2.2)$$

1.3. Состав ФС, характеризуемый отношением компонентов в химической формуле материала, например для слоя Si_3N_4 отношение Si : N = 3 : 4.

1.4. Структура материала ФС, характеризуемая типом решетки для монокристаллических пленок, размером и ориентацией зерен (кристаллитов) для поликристаллических пленок и отсутствием упорядочности для аморфных пленок.

1.5. Плотность материала ФС σ, г/см^3. Состав, структура и плотность ФС часто оцениваются по скорости жидкостного химического травления материала ФС V_{et}, нм/мин, в стандартных травителях и при стандартных условиях p_0 = 101325 Па и T_0 = 298,16 К и по усадочной деформации толщины пленки (shrinkage) δh_s, %, при высокотемпературном отжиге с заданной температурой (обычно 1000°С) за определенное время.

1.6. Коэффициент преломления материала ФС n, б/р.

1.7. Отражательная способность материала ФС (обычно относительно монокремния на длине волны света экспонирующей системы фотолитографии) R, %.

1.8. Диэлектрическая постоянная ε, б/р, и диэлектрическая прочность E, В/см, для диэлектрических ФС.

1.9. Поверхностное сопротивление ρ_s, Ом/кв, и объемное удельное сопротивление ρ, Ом·см, для проводящих ФС.

1.10. Механические напряжения сжимающие (compressive) и растягивающие (tensile) в ФС S_c и S_t соответственно, дин/см^2.

1.11. Коэффициент термического расширения материала ФС k_{th}, К$^{-1}$.

1.12. Адгезия материала ФС (thin-film adhesion) к материалу подложки (к материалам подслоев), характеризуемая силой адгезионного сцепления на единицу площади F_{ad}, дин/см^2.

Структуры второго вида, кроме указанных характеристик, или их части характеризуются также степенью покрытия рельефа, к которой относятся:

2.1. Степень конформности покрытия ступеньки (топологического рельефа) (conformality step coverage) α_c, %:

$$\alpha_c = (s/z) \cdot 100, \qquad (2.3)$$

где s и z – соответственно толщина наиболее тонкого и наиболее толстого участков осаждаемой пленки на боковой стороне ступеньки (рис. 2, б).

2.2. Степень покрытия боковой стенки ступеньки (side wall step coverage) α_w, %:

$$\alpha_w = (s/x) \cdot 100, \qquad (2.4)$$

где x – толщина осаждаемой пленки на горизонтальной поверхности подложки (рис. 2, б).

2.3. Степень покрытия дна ступеньки (bottom step coverage) α_b, %:

$$\alpha_b = (y/x) \cdot 100, \qquad (2.5)$$

где y – толщина осаждаемой пленки на дне ступеньки (рис. 2, б).

Структуры третьего вида, кроме указанных характеристик для структур первого вида, или их части характеризуются также показателями заполнения и планаризации (сглаживания) рельефа, к которым относятся:

3.1. Сплошность заполнения рельефа – отсутствие пустот (voids) (рис. 2, в).

3.2. Степень локальной планаризации (degree of local planarization) (степень планаризации локального рельефа) β_l, %:

$$\beta_l = (1 - h_l/h_0) \cdot 100, \qquad (2.6)$$

где h_l - конечная высота ступенек или глубина канавок на локальном рельефе (рис. 2, в); h_0 - начальная высота ступенек или глубина канавок (рис. 2, а).

3.3. Степень глобальной планаризации (degree of global planarization) (степень планаризации глобального рельефа) β_g, %.

$$\beta_g = (1 - h_g/h_0)\cdot 100, \tag{2.7}$$

где h_g – конечная высота ступенек или глубина канавок на глобальном рельефе (рис. 2, в).

ГЛАВА 3

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССОВ ХОГФ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СЛОЕВ ИМС

К технологическим характеристикам процессов ХОГФ относятся следующие:

1. Средняя скорость осаждения ФС:

$$V_d = [V_d(max) + V_d(min)]/2, \qquad (3.1)$$

где $V_d(max) = d_{ФС}(max)/t_d$ и $V_d(min) = d_{ФС}(min)/t_d$ – соответственно максимальная и минимальная скорости осаждения ФС на подложке (пластине); $d_{ФС}(max)$ и $d_{ФС}(min)$ – соответственно максимальная и минимальная толщины ФС на подложке, образующиеся за время осаждения t_d.

2. Неравномерность скорости осаждения по подложке (пластине), %

$$r(V_d) = [V_d(max) - V_d(min)]/[V_d(max) + V_d(min)]100. \qquad (3.2)$$

Иногда для характеристики процессов ХОГФ используют понятие “равномерность осаждения ФС” R_d, которое определяется как

$$R_d = [1 - 2{\cdot}r(V_d)]. \qquad (3.3)$$

3. Селективность осаждения ФС на разные материалы подслоев на поверхности пластины (подложки):

$$S_d(n_1/n_2) = V_d(n_1) \,/\, V_d(n_2), \qquad (3.4)$$

где $V_d(n_1)$ и $V_d(n_2)$ – соответственно скорости осаждения ФС на материалы подслоев n_1 и n_2. При $S_d(n_1/n_2) = 0$ ФС в процессе ХОГФ селективно осаждается только на подслой n_2. Следует отметить, что селективности осаждения ФС могут зависеть от соотношения площадей подслоев на поверхности пластины. Кроме того, при одинаковых скоростях осаждения ФС на поверхности обоих подслоев $(S_d(n_1/n_2) = 1)$ может наблюдаться изменение в структуре осаждаемых на разные подслои пленок.

4. Анизотропия (показатель анизотропии) осаждения ФС на рельефную поверхность пластины:

$$A_d = V_d(II) / V_d(\perp), \qquad (3.5)$$

где $V_d(II)$ и $V_d(\perp)$ – соответственно скорости осаждения ФС в направлениях параллельном (II) и перпендикулярном $(\perp)$ поверхности пластины. При $A_d = 1$ процесс ХОГФ обеспечивает конформное осаждение пленок на рельефную поверхность (конформное покрытие ступеньки с $\alpha_c = 100$ %). При $A_d \gg 1$ процесс ХОГФ плохо покрывает боковые поверхности рельефа (ступенек, канавок).

5. Плотность привносимой процессом (операцией) ХОГФ дефектности на поверхность пластины D_{op}, дефект/см^2

$$D_{op} = (D_b - D_a) / F_w, \qquad (3.6)$$

где D_b и D_a – количество дефектов с размером, большим или равным критическому размеру $(d_p \geq d_{cr})$ (губительных дефектов) на пластине соответственно до и после операции ХОГФ ФС; F_w – площадь пластины.

6. Плотность привносимых процессом (операцией) ХОГФ радиационных дефектов (radiation-induced defects) в поверхностные слои обрабатываемой структуры D_{rp}, дефект/см^2, определяемая в соответствии с формулой (3.6). Причем под радиационными дефектами в зависимости от вида обрабатываемой структуры могут подразумеваться: нарушения состава и кристаллической структуры поверхностных слоев, пробои диэлектрических пленок, изменения электрофизических характеристик МОП структур, контактов и *p-n*-переходов. Наибольшую опасность с точки зрения внесения радиационных дефектов представляют процессы ХОГФ, активируемые плазмой и фотонами в ультрафиолетовой области.

Следует отметить, что приведенные в этом разделе технологические характеристики относятся не только к операциям, но и к оборудованию ХОГФ ФС ИМС, так как нельзя отделить процесс от установки, в которой он реализуется. Однако, для оборудования, кроме указанных параметров, существуют еще дополнительные, присущие только ему конструкционно-технологические параметры, которые будут рассмотрены в следующем разделе.

ГЛАВА 4

СОСТАВ И ПАРАМЕТРЫ ОБОРУДОВАНИЯ ХОГФ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СЛОЕВ ИМС

Оборудование ХОГФ пленок состоит из следующих основных функциональных систем.

1. Реактора (системы осаждения), служащего для проведения процесса осаждения ФС на пластины (подложки) и состоящего из рабочей камеры и расположенных внутри или присоединенных к ней снаружи подложкодержателей, экранов, электродов, нагревательных элементов, источников стимулирующих воздействий и химически активных частиц (ХАЧ).

2. Газовой системы, служащей для подачи требуемых потоков (или порций потоков) газов, паров или парогазовых смесей в рабочую камеру и автономные источники стимулирующих воздействий и ХАЧ, их распределения в пространстве и во времени и состоящей из нескольких каналов, в состав которых входят фильтры, трубки, испарители, вентили, клапана, измерители и регуляторы расхода газов, коллекторы и стабилизаторы давления газов.

3. Вакуумной или вентиляционной системы, служащей для обеспечения требуемых остаточных и рабочих давлений, а также скоростей откачки или отвода поступающих реагентов и продуктов реакций в рабочей, транспортной и шлюзовой камерах, автономных источниках стимулирующих воздействий и ХАЧ и состоящей из откачных (отводных) коллекторов или отверстий, труб, клапанов, заслонок, измерителей и регуляторов давлений и скоростей откачки (отвода), ловушек, фильтров, вакуумных насосов, скрубберов или нейтрализаторов выхлопных (отводных) газов.

4. Системы возбуждения и поддержания плазмы разряда в рабочей камере при проведении плазмоактивируемых (плазмостимули-

4. Заказ № 1870.

рованных) процессов осаждения и процессов автоматической очистки элементов рабочей камеры, а также в автономных источниках для активации реагентов, состоящей из генераторов и источников электрических и магнитных полей, согласующих устройств, кабелей или волноводов, измерителей и регуляторов подводимых мощностей.

5. Системы термостатирования испарителей, участков газовых каналов и откачных (отводных) магистралей, электродов, стенок камер, подложкодержателей, служащей для измерения, регулирования и стабилизации их температуры и состоящей из нагревателей, термостатов, труб, хладо- и теплоагентов, устройств их перекачки, подачи и распределения, измерителей и регуляторов температуры.

6. Системы загрузки – выгрузки пластин, кассет, СМИФ (стандартный механический интерфейс) контейнеров, транспортирования и позиционирования пластин внутри установки, состоящей из СМИФ загрузчиков, приемных и передающих кассет, загрузочных и транспортных камер, устройств загрузки, перемещения, позиционирования и прижима пластин на подложкодержателях внутри установки.

7. Системы контроля момента окончания процесса осаждения функционального слоя (времени осаждения), состоящей из датчиков сигналов на основе оптического эмиссионно-спектрального, лазерного интерферометрического или масс-спектрометрического методов, оптических и электронных устройств, а также специализированных программно-аппаратных вычислительных комплексов для обработки полученных сигналов по требуемому алгоритму.

8. Системы управления, служащей для управления перечисленными выше системами, контроля режимов их работы и исправности входящих в них устройств и состоящей из управляющей ЭВМ с программным обеспечением, клавиатурой ввода команд, дисплеем и устройств записи, хранения и передачи информации по локальным и глобальным компьютерным сетям.

К конструкционным параметрам оборудования относятся:

– вес, размеры и конфигурация;

– форма, материалы, количество, размеры и взаимное расположение функциональных узлов и систем в составе установки, а также отдельных элементов в составе этих узлов и систем;

– размеры, форма и материалы требуемых подводок и отводок энергоносителей для подключения и запуска установки;

– расположение и размеры зоны обслуживания установки.

Состав оборудования ХОГФ материалов определяет перечень операционных (целенаправленно выставляемых режимных) параметров, к которым относятся следующие:

1. Рабочее давление (p) и диапазон его возможного изменения (Δp) в установке.

2. Расход рабочих газов (парогазовых смесей) (Q) и диапазон его возможного изменения (ΔQ).

3. Температура подложкодержателя (chuck) (T_c) или рабочей зоны (operating zone) (T_{oz}) и диапазоны их возможного изменения (ΔT_c) и (ΔT_{oz}). Температура подложки (substrate) (T_s) (пластины (wafer) (T_w)) обычно соответствует температуре подложкодержателя или рабочей зоны в равновесных термических процессах ХОГФ, но может значительно отличаться в быстрых термических процессах ХОГФ (RTP CVD).

4. Время процесса осаждения (deposition) функционального слоя (t_d) или отдельных стадий (step) процесса осаждения.

Эти четыре параметра встречаются во всех видах оборудования ХОГФ, тогда как для отдельных групп оборудования добавляются дополнительные операционные параметры.

Для оборудования, реализующего быстрые термические процессы ХОГФ (БТП ХОГФ — RTP CVD), такими операционными параметрами являются скорость нагрева (heat) (v_h) и время нагрева (t_h) пластины до рабочей температуры и диапазоны их возможного изменения (Δv_h) и (Δt_h).

Для оборудования, реализующего плазмоактивируемые процессы ХОГФ (ПА ХОГФ — PE CVD), такими операционными параметрами являются:

— мощность (W) и частота (f) газового разряда и диапазоны их возможного изменения (ΔW) и (Δf);

— напряжение смещения (bias) (U_b) на подложкодержателе и диапазон его возможного изменения (ΔU_b);

— индукция магнитного поля (B) и диапазон ее возможного изменения (ΔB);

— межэлектродное расстояние (gap) (d_g) и диапазон его возможного изменения (Δd_g);

— длительность импульса подачи мощности разряда (T_i), период между ними (T_p) и диапазон ее возможного изменения (ΔT_i) и (ΔT_p) (в случае применения для активации импульсной плазмы (импульсные ПА ХОГФ — pulsed PE CVD));

— скорости вращения (rotation) (ω_r) или перемещения (travel) (v_{tr}) подложкодержателя или магнитной системы и диапазоны их возможного изменения ($\Delta\omega_r$) и (Δv_{tr}), в случае если размеры зоны равномерного осаждения меньше размеров обрабатываемой пластины (партии пластин).

Для оборудования, реализующего фотонноактивируемые процессы ХОГФ (ФА ХОГФ — PhE CVD), такими операционными параметрами являются интенсивность излучения (radiation) (I_r) и диапазон ее возможного изменения (ΔI_r) на длине волны λ в случае монохроматического излучения, и для диапазона длин волн $\Delta\lambda$ в случае немонохроматического излучения.

Для оборудования, реализующего радикальноактивируемые процессы ХОГФ (РА ХОГФ — RE CVD), такими операционными параметрами являются мощность (W) газового разряда в автономном источнике ХАЧ (например, озонаторе) и поток (Q) активируемого газа через источник газа и диапазоны их возможного изменения (ΔW) и (ΔQ), которые определяют концентрацию радикалов (radicals) (n_r) в потоке поступающего в рабочую камеру газа, например концентрация озона в кислороде составляет 10 весовых (wt) %.

Для оборудования, реализующего процессы атомно-слоевого осаждения (АСО-ALD) и процессы импульсного осаждения слоев (ИОС-PDL), такими операционными параметрами являются длительности импульсов подачи реагентов ($r1$ и $r2$) в рабочую камеру (T_{ir1}) и (T_{ir2}) и период прокачки или продувки рабочей камеры между ними (T_{pr}), а также диапазоны их возможного изменения (ΔT_{ir1}), (ΔT_{ir2}) и (ΔT_{pr}).

Совокупность значений операционных параметров определяет режим (recipe) осаждения и служит для получения требуемых технологических характеристик процесса ХОГФ функционального слоя, которые, в свою очередь, определяет параметры выходной структуры с операции ХОГФ при заданных параметрах входной структуры. Управляющие ЭВМ на современном оборудовании ХОГФ и операторы на старых установках ХОГФ контролируют с помощью измерительных приборов (датчиков) значения операционных параметров и поддерживают их в требуемых технологических допусках с помощью прецизионных регуляторов.

Параметры оборудования ХОГФ, которые связаны с конструкционными особенностями, но определяют его технологические возможности по обработке пластин в процессе производства ИМС, на-

зываются конструкционно-технологическими. К таким параметрам относятся следующие:

1. Операционная производительность установки (производительность установки без проведения процесса ХОГФ), определяемая как

$$Y_{op} = 60 \cdot q_w / t_{tr} \text{ [пластин/час]}, \quad (4.1)$$

где q_w – количество одновременно обрабатываемых в установке пластин; t_{tr} – подготовительное время установки в минутах к проведению процесса ХОГФ, включающее:

— выгрузку кассеты с пластинами из СМИФ контейнера;

— напуск газа в шлюзовую камеру (venting);

— открытие шлюзовой камеры и загрузку кассеты пластин в шлюзовую камеру,

— проверку количества и положения пластин в кассете (mapping) и откачку шлюзовой камеры (pumping);

— перемещение пластины (пластин) из кассеты в рабочую камеру (реактор);

— откачку реактора, напуск в него рабочих газов и стабилизацию давления в нем;

— выгрузку пластины (пластин) из реактора в кассету шлюзовой камеры;

— напуск газа в шлюзовую камеру, открытие шлюзовой камеры и выгрузку кассеты с пластинами из шлюзовой камеры в СМИФ контейнер.

Операционная производительность характеризует быстродействие функциональных узлов установки и выбирается из условий максимальной надежности их работы и минимальной привносимой дефектности.

2. Технологическая производительность установки, определяемая как

$$Y_T = 60 \cdot q_w / t_c = 60 \cdot q_w / (t_{tr} + t_d) \text{ [пластин/час]}, \quad (4.2)$$

где $t_c = t_{tr} + t_d$ – длительность цикла обработки пластины (пластин) на установки в минутах, состоящего из подготовительного времени (t_{tr}) и времени осаждения ФС (t_d).

3. Среднее время наработки установки на отказ (fault), определяемое по формуле

$$t_f = (t_1 + t_2 + ... + t_n) / n_f, \quad (4.3)$$

где t_1, t_2..., t_n – время обработки пластин между отказами установки за нормативный срок (в качестве нормативного срока обычно выбирается один, три или шесть месяцев эксплуатации оборудования); n_f – количество отказов за нормативный срок. Значение t_f характеризует надежность установки в производственных условиях.

4. Коэффициент использования (utilize) установки, определяемый по формуле

$$k_u = t_T / t_{cal}, \tag{4.4}$$

где t_{cal} – календарное время работы участка, на котором находится установка ХОГФ, в сутки; t_T – технологически заданное время обработки пластин на установке в сутки. Значение k_u характеризует длительность регламентной подготовки установки к проведению технологических операций ХОГФ.

5. Коэффициент готовности (ready) установки, определяемый как

$$k_r = t_w / t_T, \tag{4.5}$$

где t_w – время безотказной работы (uptime) установки в течение технологически заданного времени. Значение k_r характеризует ремонтноспособность оборудования, т. е. в течение технологически заданного времени работы установки допустим ее ремонт в течение времени не более $t_T(1-k_r)$.

6. Плотность привносимой установкой (tool) дефектности на поверхность пластины (D_t) без проведения на ней процесса ХОГФ ФС определяется согласно формуле (3.6), в которой D_{tb} и D_{ta} – количество губительных дефектов на пластине соответственно до ее входа в установку и после ее выхода из установки без проведения на установке процесса ХОГФ. Значение D_t служит для оценки качества устройств загрузки и перемещения пластин внутри установки, систем откачки и напуска газов, чистоты газовых магистралей и внутренних поверхностей камер и оснастки. Значение D_t входит в суммарную плотность привносимой операцией ХОГФ дефектности D_{op} (см. формулу (3.6)).

ГЛАВА 5

КЛАССИФИКАЦИЯ ОБОРУДОВАНИЯ ХОГФ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СЛОЕВ ИМС

Оборудование ХОГФ слоев материалов может классифицироваться по любой из входящих в его состав функциональных систем (см. предыдущий пункт), например по системе загрузки:

— автоматическая или ручная;

— кассетная или поштучная;

— с использованием или без использования шлюзовой камеры;

— с использованием стандартной или специализированной кассеты.

Однако наиболее часто оборудование ХОГФ функциональных слоев ИМС классифицируют по типу системы осаждения (типу реактора) [12]. Хорошая система ХОГФ должна обеспечивать не только требуемые свойства пленки (ФС), но и высокие показатели по технологической производительности, надежности, ремонтопригодности при приемлемой (конкурентоспособной) операционной стоимости обработки одной пластины.

Во все современные конструкции систем ХОГФ включена опция проведения автоматической процессной очистки реактора после проведения операции осаждения либо плазмохимическим травлением [13] с помощью разрядной системы, установленной в реакторе, либо травлением потоком ХАЧ, поступающим в реактор из автономного источника [14]. Автоматическая процессная очистка позволяет увеличить ресурс работы оборудования до регламентной ручной очистки с разборкой оборудования и минимизировать привносимую дефектность на обрабатываемые пластины.

В связи с тем, что по мере роста степени интеграции микросхем увеличивается сложность состава и строения слоев изоляции и металлизации, а также их количество, все чаще несколько систем ХОГФ интегрируются (объединяются) в составе одной кластерной уста-

новки. Это позволяет значительно уменьшить производственный цикл изготовления ИМС за счет сокращения операций перегрузки пластин и повысить выход годных изделий за счет снижения дефектности [15].

Реакторы ХОГФ функциональных слоев ИМС конструируются в соответствии с формами подачи энергии и газов для каждого вида используемой химической реакции и конкретного технологического применения. Системы ХОГФ могут классифицироваться по следующим признакам (рис. 3).

1. По количеству и группированию реакторов:

— на однореакторные (однокамерные — single chamber — SCH) системы;

— на многореакторные (многокамерные — multiple chamber — MCH) системы;

— на кластерные (cluster — CLR) системы.

2. По количеству одновременно обрабатываемых пластин на системы:

— с групповой обработкой (batch wafer — BW);

— с поштучной (индивидуальной) обработкой (single wafer — SW).

3. По режиму обработки пластин на системы:

— с непрерывной обработкой (continuous treatment — CNT);

— с дискретной обработкой (discrete treatment — DSC).

4. По рабочему давлению на системы:

— атмосферного давления (760 торр) (atmospheric pressure – AP);

— пониженного давления (меньше 760 торр) (reduced pressure – RP), включающие системы субатмосферного давления (50–700 торр), низкого давления (10^{-2}–10 торр) и сверхнизкого давления (10^{-3}–10^{-6} торр).

5. По форме и расположению реакторов на системы:

— трубчатые горизонтальные и вертикальные (horizontal and vertical tube type reactors – HTR and VTR);

— колпакового типа (bell jar type reactors — BJR);

— конвейерного типа (conveyer type reactors — CR);

— планарного (плоскопараллельного) типа (planar parallel-sided type reactors — PPSR);

— с плазмой высокой плотности (ПВП) (high density plasma reactors – HDPR);

— атомно-слоевого осаждения (АСО) (atomic layer deposition reactors – ALDR);

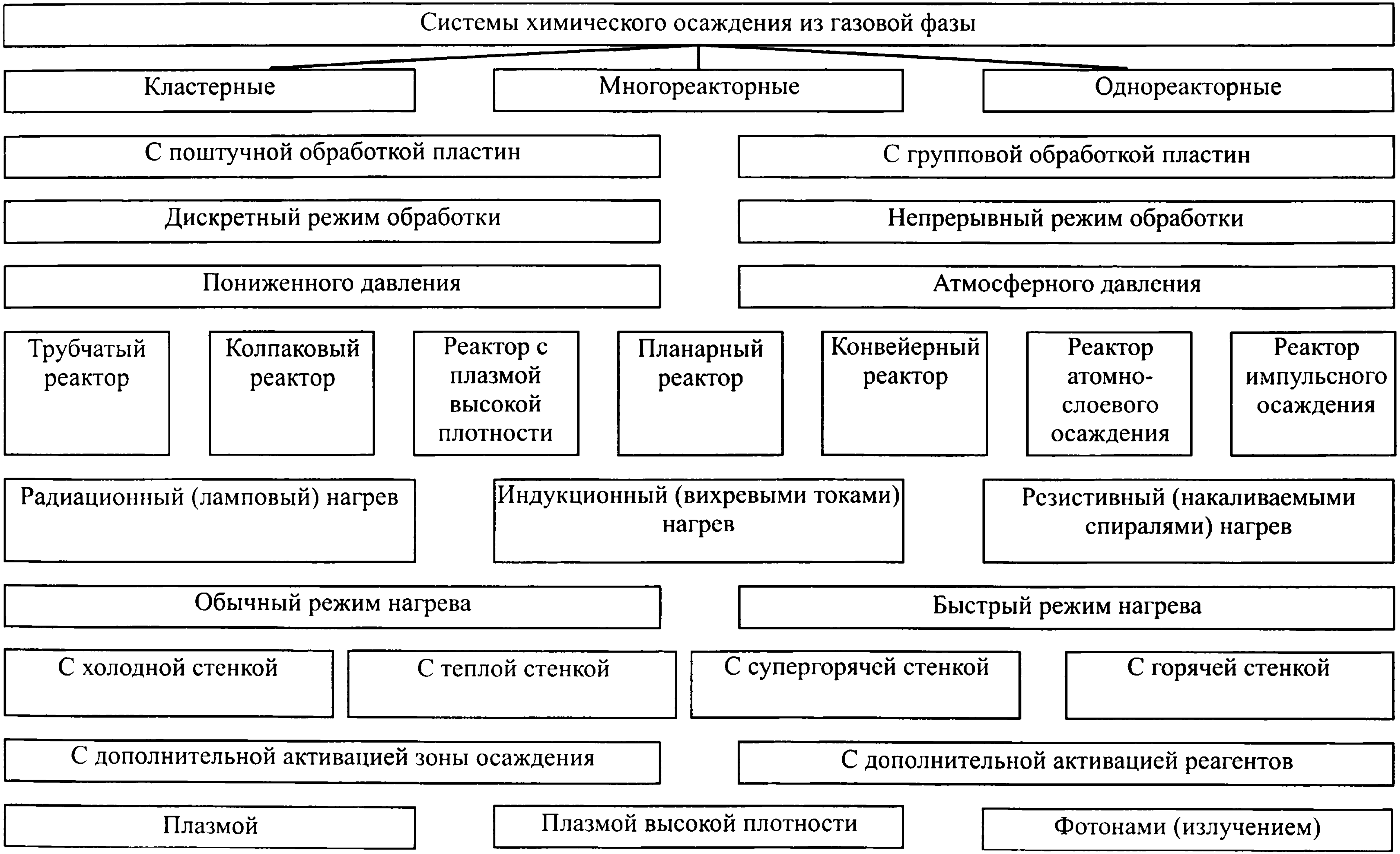


Рис. 3. Классификация систем ХОГФ

— импульсного осаждения слоев (ИОС) (pulsed deposition layer reactors – PDLR).

6. По способу нагрева пластины (подложкодержателя, рабочей зоны) на системы:

— с радиационным нагревом (radiant heat systems — RAD), в том числе и быстрым термическим (rapid thermal systems — RAP);

— с индукционным нагревом (induction heat systems — IND);

— с резистивным нагревом (resistance heat systems — RES).

7. По режиму нагрева пластины на системы:

— с равновесным нагревом (equilibrium heating systems);

— с быстрым неравновесным нагревом (rapid heating systems – RAP).

8. По способу распределения температуры в рабочей камере на системы:

— с супергорячей стенкой (super hot wall systems — SHW), в которых температура поступающих к подложке реагентов выше, чем температура горячей стенки и температуры подложки (или зоны осаждения);

— с горячей стенкой (hot wall systems — HW), в которых температура стенки значительно выше, чем температура подложки (или зоны осаждения) и поступающих к подложке реагентов;

— с теплой стенкой (warm wall systems — WW), в которых температура стенки незначительно выше, чем температура подложки (или зоны осаждения) и поступающих к подложке реагентов;

— с холодной стенкой (cold wall systems — CW), в которых температура стенки значительно ниже, чем температура подложки (или зоны осаждения).

9. По объекту дополнительной активации на системы:

— с дополнительной активацией зоны осаждения, включая подложку (т.е. активацией процесса осаждения);

— с дополнительной активацией реагента (реагентов) вне зоны осаждения.

10. По виду энергии дополнительной активации на системы:

— с активацией плазмой соответственно зоны осаждения (plasma enhanced process – PE) и реагента (plasma enhanced reagent – PER);

— с активацией плазмой высокой плотности соответственно зоны осаждения (high density plasma enhanced process – HDP) и реагента (high density plasma enhanced reagent – HDPR);

— с активацией фотонами (излучением) соответственно зоны осаждения (photon enhanced process – PhE) и реагента (photon enhanced reagent – PhER).

Плазмохимические системы (plasma chemical systems), в которых реакции осаждения пленок происходят только за счет энергии плазмы, и фотоннохимические системы (photon chemical systems), в которых реакции осаждения пленок происходят только за счет энергии фотонов, в настоящей работе не рассматриваются

Плазмоактивируемые системы ХОГФ могут классифицироваться:

1) по возбуждающей плазму частоте электрического поля f_E:

— на низкочастотные системы (low frequency systems) (f_E меньше 1 МГц, типично 350–440 кГц);

— на высокочастотные системы (high frequency systems) (1 МГц $< f_E <$ 1 ГГц, типично 13,56 и 27,12 МГц);

— на сверхвысокочастотные системы (microwave systems) (f_E больше 1 ГГц, типично 2,54 ГГц);

— с двойной частотой: высокой и низкой;

2) по способу генерации плазмы:

— на системы (реакторы) с емкостно-связанной плазмой (capacitive coupled plasma reactors);

— на системы (реакторы) с индуктивно связанной плазмой (inductive coupled plasma reactors);

— на системы (реакторы) с трансформаторно-связанной плазмой (transformer coupled plasma reactors);

— на системы (реакторы) с СВЧ микроволновой плазмой (microwave plasma reactors);

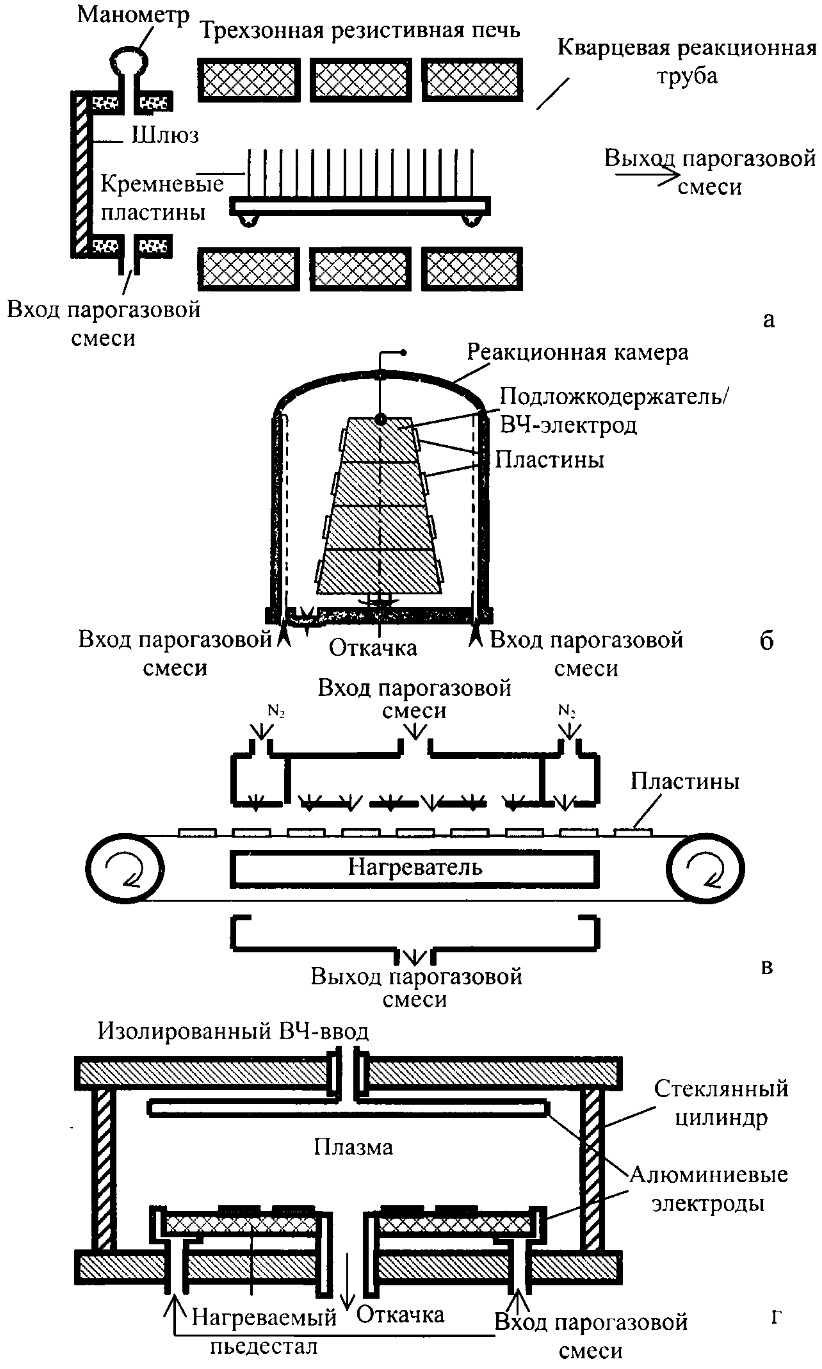
— на системы (реакторы) с СВЧ плазмой на базе электронно-циклотронного резонанса (ЭЦР) (microwave ECR plasma reactors).

3) по плотности плазмы, определяемой по концентрации электронов n_e, равной концентрации ионов n_i:

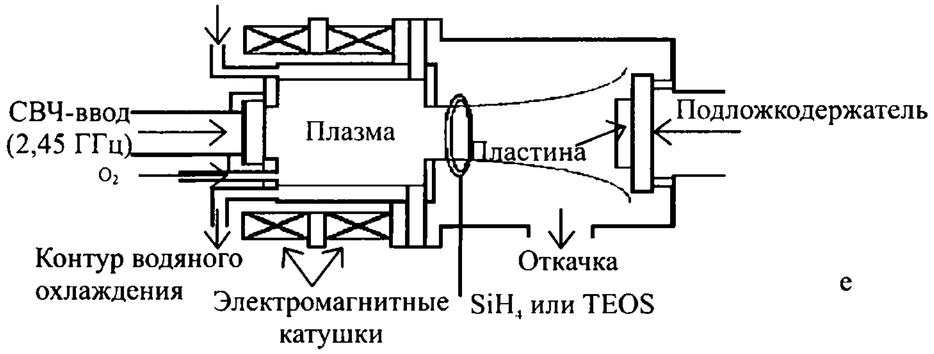
— на системы с обычной плазмой $10^8 \leq n_e \leq 10^{10}$;

— на системы с плазмой высокой плотности (high density plasma reactors – HDP reactors) $10^{11} \leq n_e \leq 10^{14}$.

Алгоритм обозначения оборудования ХОГФ, согласно предложенной классификации, приведен в табл. 4. Как показывает анализ литературы [2–8,12], исторически для формирования ФС ИМС наибольшее распространение получали системы ХОГФ, представленные на рис. 4.


Манометр
Трехзонная резистивная печь
Кварцевая реакционная труба
Шлюз
Кремневые пластины
Выход парогазовой смеси
Вход парогазовой смеси
а
Реакционная камера
Подложкодержатель/ ВЧ-электрод
Пластины
Вход парогазовой смеси
Откачка
Вход парогазовой смеси
б
Вход парогазовой смеси
N_2
N_2
Пластины
Нагреватель
Выход парогазовой смеси
в
Изолированный ВЧ-ввод
Стеклянный цилиндр
Плазма
Алюминиевые электроды
Нагреваемый пьедестал
Откачка
Вход парогазовой смеси
г

д



е

Рис. 4. Конструкции систем ХОГФ: *а* – трубчатый реактор атмосферного давления с горячей стенкой и групповой обработкой пластин; *б* – реактор колпакового типа пониженного давления с холодной стенкой и групповой обработкой пластин с возможностью плазменной активации процессов осаждения и плазменной очистки внутренних поверхностей; *в* – конвейерный реактор атмосферного давления с горячей стенкой и непрерывной групповой обработкой пластин; *г* – планарный реактор пониженного давления с холодной стенкой и групповой обработкой пластин с возможностью плазменной активации процессов осаждения и плазменной очистки внутренних поверхностей; *д* – универсальный планарный реактор пониженного давления с холодной стенкой и индивидуальной (поштучной) обработкой пластин с возможностью плазменной активации процессов осаждения и плазменной очистки внутренних поверхностей; *е* – планарный высоковакуумный реактор с холодной стенкой и индивидуальной обработкой пластин в плазме высокой плотностью с возможностью одновременного проведения процессов осаждения и травления, а также плазменной очистки внутренних поверхностей

Таблица 4
Алгоритм обозначения оборудования (систем) ХОГФ согласно классификации

(1) Обозначается тип установки ХОГФ: CLR – кластерная; MCH – многореакторная; SCH – однореакторная.
(2) Обозначается количество одновременно обрабатываемых в реакторе (реакторах) установки пластин: BW – с групповой обработкой; SW – с поштучной обработкой.
(3) Обозначается режим обработки пластин: CNT – с непрерывной обработкой; DSC – с дискретной обработкой.
(4) Обозначается область рабочего давления установки; AP – атмосферное давление; RP – пониженное давление.
(5) Обозначаются количество и форма реакторов установки VTR – вертикальный трубчатый; HTR – горизонтальный трубчатый; BJR – колпакового типа; CR – конвейерный; PPSR – планарный плоскопараллельный: HDPR – плазмы высокой плотности; ALDR – атомно-слоевого осаждения; PDLR – импульсного осаждения.
(6) Обозначение для каждого реактора, если они не одинаковые, способа нагрева пластины: RAD – радиационный; IND – индукционный; RES – резистивный. Если нагрев быстрый, то перед обозначением способа нагрева указывается RAP – быстрый.
(7) Обозначается распределение температуры для каждого реактора: CW – с холодной стенкой; WW – с теплой стенкой; HW – с горячей стенкой; SHW – с супергорячей стенкой.
(8) Обозначается способ дополнительной активации процесса или реагента в реакторе: PE и PER – плазменная активация соответственно процесса и реагента; PhE и PhER – фотонная активация соответственно процесса и реагента; HDP и HDPR – активация плазмой высокой плотности соответственно процесса и реагента.

Примеры:

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)
SCH	BW	CNT	AP	CR	RAD	HW	
CLR	SW	DSC	RP	3PPSR	RES	CW	PE

В 60-х и 70-х годах прошлого века на заре развития микроэлектроники первыми в производстве микросхем стали использоваться установки типа SCH BW DSC AP HTR RES HW и MCH BW DSC AP (2-4)HTR RES HW (см. табл. 4) с трубчатыми с горячей стенкой реакторами ХОГФ атмосферного давления с групповой обработкой пластин, сконструированные на базе диффузионных печей, в кото-

рых системы подачи и распределения газов в реакционной зоне располагаются внутри трубы (рис. 4, а). Основным преимуществом этого оборудования, предназначенного для реализации высокотемпературных процессов ХОГФ ($T_s > 500°C$), таких как:

— осаждение слоев поликремния из силана в процессе AP HT CVD Si* (SiH_4-H_2);

— осаждение слоев двуокиси кремния из TEOS и SiH_2Cl_2/N_2O в процессах AP HT CVD SiO_2 (TEOS-He) и AP HT CVD SiO_2 (SiH_2Cl_2/N_2O);

— осаждение слоев нитрида кремния из SiH_2Cl_2/NH_3 в процессе AP HT CVD Si_3N_4 (SiH_2Cl_2/NH_3),

является температурная однородность при почти идеальных изотермических условиях.

Это позволяет получать пленки указанных материалов с низкими механическими напряжениями и высокой адгезией. Несмотря на низкие скорости осаждения и трудности обеспечения высокой равномерности толщины осаждаемых пленок по партии пластин, групповая обработка пластин и возможность монтажа нескольких одинаковых реакторов на одной установке обеспечивают приемлемую технологическую производительность такого оборудования.

Основным недостатком установок с такими реакторами является то, что осаждаемые на пластины пленки материалов также хорошо осаждаются и на горячие стенки реактора, формируя толстые осадки, которые могут отслаиваться и вызывать загрязнение пластин частицами. Это приводит к частым остановкам такого оборудования для проведения процедуры очистки реактора в ванне с химическими реагентами и связанного с ней:

— отключения установки;

— остывания реактора;

— отсоединения реактора от коммуникаций установки;

— демонтажа трубчатого реактора с установки и его переноски на химический участок к ванне с реагентами;

— стравливания осажденных пленок со стенок реактора жидкими химическими реагентами, его промывки и просушки;

— переноски реактора после отмывки к установке, его монтажа на ней и присоединения коммуникаций;

— включения установки и вывода реактора на температурный режим.

Указанная процедура занимает несколько десятков часов, и после 5–10 таких процедур кварцевый трубчатый реактор обычно

приходит в негодность из-за обколов и растравов его стенок, возникающих при химических, термических и механических воздействиях. Для повышения времени технологической работы (uptime) и времени жизни (времени до разрушения – life time) таких реакторов в их конструкцию была введена опция автоматической очистки трубы реактора без его демонтажа в газовом реагенте ClF_3. Это позволило значительно (в десятки раз) увеличить период работы реактора между ручными чистками с демонтажом и снизить трудозатраты на его обслуживание.

В конце 60-х и начале 70-х годов появляется также второй вид оборудования ХОГФ, типа SCH BW DSC RP BJR RES CW и MCH BW DSC RP (2-4)BJR IND CW (см. табл. 4) на базе реакторов колпакового типа (bell jar type) пониженного давления с холодной стенкой и групповой обработкой пластин (рис. 4, б). Использование холодных стенок позволило значительно снизить осаждение пленок на их поверхность и повысить ресурс работы реактора до чистки. Пониженное давление обеспечило значительное увеличение скорости и равномерности осаждения пленок по партии пластин.

Кроме того, при пониженном давлении с помощью электродной или безэлектродной разрядных систем можно легко зажечь плазму внутри реактора и провести его плазмохимическую очистку с использованием более безопасных реагентов по сравнению с ClF_3, например C_2F_6, SF_6 и CF_4. Применение вакуумных систем с ловушками и скрубберами выхлопных газов после насосов также повышает безопасность эксплуатации реакторов ХОГФ пониженного давления по сравнению с реакторами атмосферного давления, но несколько снижает их технологическую производительность из-за необходимости периодической откачки реактора. Для увеличения производительности одинаковые реакторы колпакового типа также могут объединяться в составе многокамерной установки ХОГФ.

Для достижения максимальной производительности процессов ХОГФ, требуемой в условиях массового производства ИМС, в 70-х годах появляется оборудование типа SCH BW CNT AP CR RAD HW (см. табл. 4) на базе конвейерного реактора ХОГФ (continuous belt conveyer type) атмосферного давления с горячей стенкой и непрерывной групповой обработкой пластин (рис. 4, в). В таком типе оборудования загрузка и выгрузка пластин значительно проще и быстрей, чем в установках с реакторами трубчатого типа, однако, температурный контроль рабочей зоны значительно затруднен, и в нем обычно используются

менее температурно-зависимые химические реакции для осаждения пленок, такие как SiH_4/O_2 для осаждения низкотемпературного окисла (НТО) (low temperature oxide – LTO) и $SiH_4/B_2H_6/PH_3/O_2$ для осаждения БФСС (BPSG).

Очистка систем распределения газов и носителей пластин (коллекторов и конвейера), а также обслуживание являются слабым местом оборудования этого типа из-за используемой химии (реагентов). Изменение реагентов от SiH_4/O_2 к $TEOS/O_3$ для осаждения НТО уменьшает генерацию частиц и увеличивает время жизни его конструктивных элементов, но принципиальное отсутствие возможности проведения процесса автоматической очистки является существенным ограничением этого типа установок ХОГФ.

Оборудование ХОГФ типа SCH DW DSC RP HTR RES CW PE и SCH DW DSC RP BJR IND CW PE (см. табл. 4) с плазменной активацией (ПА) процессов осаждения впервые было использовано в середине 70-х годов для низкотемпературного осаждения пленок нитрида кремния (ПА ХОГФ SiH_4/NH_3 процесс) применительно к формированию слоев пассивации ИМС. Благодаря превосходным барьерным свойствам и низкой температуре осаждения ($T_s < 400°C$), пленки ПА нитрида кремния вытеснили слои низкотемпературного окисла (НТО – LTO) из пассивационного применения. Естественно, системы ПА процессов ХОГФ пленок всегда используются для проведения автоматической плазмохимической очистки реакторов.

Плазменная активация процессов осаждения может быть осуществлена с помощью электродной и безэлектродной разрядных систем в оборудовании на базе трубчатых и колпаковых реакторов ХОГФ пониженного давления.

Однако наиболее конструктивно простыми и распространенными представителями оборудования ХОГФ с ПА процессов осаждения являются установки типа SCH BW DSC RP PPSR RES CW PE (см. табл. 4) на базе планарного реактора с емкостной (емкостно-связанной) плазмой с групповой обработкой пластин и с расположенными внутри камеры двумя дисковыми плоскопараллельными электродами, на один из которых подается ВЧ мощность, а на другом, обычно заземленном электроде-подложкодержателе располагаются обрабатываемые пластины (рис. 4, г).

ВЧ мощность может подаваться к электроду с помощью электрического поля различной частоты f_E:

— низкой (f_E меньше 1 МГц, типично 350–440 КГц);

— высокой (1 МГц < f_E < 1 ГГц, типично 13,56 и 27,12 МГц);

— двойной частоты: низкой и высокой.

Двойная частота применяется для независимой настройки скорости осаждения (на нее влияет в основном высокая частота) и свойств осаждаемой пленки (на нее влияет в основном низкая частота). Нагревание пластин обычно осуществляется резистивным нагревателем, расположенным внутри электрода подложкодержателя (в случае неподвижного электрода) или под ним (в случае вращающегося электрода).

Середина 80-х и начало 90-х годов с точки зрения развития технологии производства ИМС характеризовались следующими факторами:

— увеличением диаметра обрабатываемых пластин до 200 мм;

— увеличением количества функциональных слоев изоляции и металлизации до пяти;

— повышением пленочной композитности (количества разных пленок, формирующих функциональный слой) слоев изоляции и металлизации до трех-четырех и необходимостью их осаждения без ионно-плазменной очистки и переходных слоев;

— уменьшением размера критических (губительных) дефектов до 0,15 мкм и их плотности до 0,3 дефект/см^2;

— необходимостью снижения термического (температурного) бюджета маршрута производства ИМС с многослойной алюминиевой металлизацией.

Указанные факторы привели к созданию новой серии оборудования ХОГФ для реализации низкотемпературных процессов осаждения при субатмосферном и низком давлении с возможностью плазменной активации и очистки с компьютерным управлением и контролем режимов осаждения и очистки, а также работы устройств перемещения, ориентации и установки пластин.

Эта серия оборудования типа SCH SW DSC RP PPSR RES CW PE (см. табл. 4) была создана на базе универсального планарного реактора ХОГФ с холодной стенкой и индивидуальной обработкой пластин, в центре которого газовый коллектор, создающий требуемое для равномерного осаждения распределение входящей газовой смеси, и нагреваемый подложкодержатель (susceptor) с устройством перемещения и закрепления пластины образуют систему плоских электродов с автоматической регулировкой межэлектродного расстояния, а на периферии система изоляторов формирует кольцевой откачной коллектор (рис. 4, д).

Специализация такого универсального реактора под конкретный процесс ХОГФ осуществляется выбором:

— газовой системы под конкретные реагенты и способа их подачи (непрерывный или периодический);

— внутри камерных материалов или их покрытий под конкретные химические реакции;

— вакуумной системы под конкретную область давлений и химического состава откачных газов;

— системы нагрева радиационного, резистивного или индукционного под конкретную область температур и скорость нагрева;

— системы закрепления (установки) пластины на подложкодержателе (установка в пазу без принудительного прижимания, прижимание с помощью клампирующего кольца, электростатическое прижимание);

— системы и частоты возбуждения плазмы разряда.

Специализированные планарные реакторы ХОГФ заданной номенклатуры и в заданном количестве легко объединяются с камерами загрузки – выгрузки, камерами ориентирования и охлаждения пластин и транспортными камерами в составе кластерного оборудования (установок) типа CLR SW DSC RP (2-6)PPSR RES CW PE (PER) (см. табл. 4 и рис. 5) для получения многослойных (многопленочных) систем изоляции, металлизации и пассивации ИМС.

В настоящее время специализированные планарные реакторы в составе кластерного оборудования ХОГФ применяются для осаждения следующих слоев.

1. Пленок нелегированных (USG) и легированных фосфором (PSG) и бором и фосфором (BPSG) силикатных стекол при субатмосферном давлении из различных газовых смесей:

– SA LT CVD USG ($TEOS/O_2$); ($TEOS/O_3$); (SiH_4/O_2);

– SA LT CVD PSG ($TEOS/TEP/O_2$); ($TEOS/TEPO/O_3$); ($TEOS/TMP/O_3$); ($SiH_4/PH_3/O_2$);

– SA LT CVD BPSG ($TEOS/TEPO/TEB/O_3$); ($TEOS/TMP/TMB/O_2$); ($SiH_4/PH_3/B_2H_6/O_2$).

2. Пленок поликремния нелегированного (Si^*) и легированного бором ($Si^*[B]$) и фосфором ($Si^*[P]$), вольфрама (W), силицида (WSi_2), нитрида (WN) и полицида вольфрама (Si^*/WSi_2), титана (Ti), тантала (Ta), силицида и нитрида титана ($TiSi_2$) и (TiN), нитрида тантала (TaN), алюминия (Al) и меди (Cu) при субатмосферном давлении из различных газовых смесей:

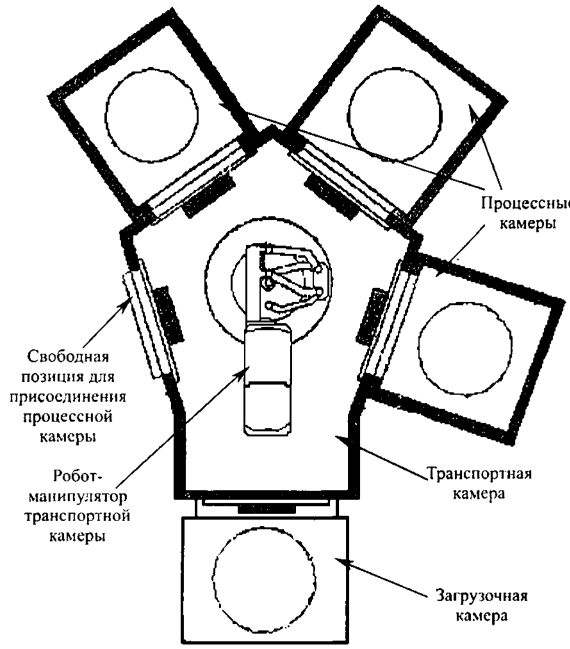


Рис. 5. Схема кластерной установки со специализированными планарными реакторами с индивидуальной обработкой пластин для формирования многослойной системы изоляции ИМС

— SA HT CVD Si* (SiH_4/H_2; SiH_2Cl_2/H_2); Si*[B] ($SiH_2Cl_2/B_2H_6/H_2$); Si*[P] ($SiH_4/PH_3/H_2$);

— SA LT CVD W (WF_6/H_2); SA LT CVD WN (WF_6/NH_3);

— SA LT CVD WSi_2 ($SiH_4/WF_6/H_2$); SA HT CVD WSi_2 ($SiH_2Cl_2/WF_6/H_2$);

— SA HT CVD Si*/WSi_2 ($SiH_4/H_2/WF_6/H_2$);

— SA LT CVD Ti ($TiCl_4/H_2$); SA LT CVD TiN ($TiCl_4/NH_3$); SA LT CVD Ta (TaF_5/H_2); SA LT CVD TaN (TaF_5/NH_3);

— SA LT CVD Al (MO Al); SA LT CVD Cu (MO Cu) (MO – металлоорганические соединения).

3. Эпитаксиальных пленок монокристаллического кремния (Si), германия (Ge) и гетероструктур кремний – германий ($Si_{1-x}Ge_x$) при субатмосферном давлении или низком давлении (LP) из различных газовых смесей:

— SA HT CVD Si (SiH_2Cl_2/H_2);

— LP HT CVD Ge (GeH_4/H_2);

— LP HT CVD $Si_{1-x}Ge_x$ ($SiH_2Cl_2/H_2/GeH_4/H_2$).

4. Пленок двуокиси кремния (SiO_2), нитрида кремния (Si_3N_4) и оксинитрида кремния ($Si_xO_yN_z$) при низком давлении (LP) и с плазменной активацией (PE) из различных газовых смесей:

— LP PE CVD SiO_2 ($TEOS/O_2$); (SiH_4/O_2);
— LP PE CVD Si_3N_4 (SiH_4/NH_3); (SiH_4/N_2);
— LP PE CVD $Si_xO_yN_z$ ($SiH_4/NH_3/O_2$); (SiH_4/N_2O);

Межслойная изоляция (inter metal dielectric – IMD) ИМС обычно состоит из трех слоев нелегированного силикатного стекла (USG): нижнего и верхнего — LP PE USG ($TEOS/O_2$) и среднего – SA LT USG ($TEOS/O_3$). Так как обладающая конформностью покрытия рельефа пленка SA USG чувствительна к состоянию и материалу поверхности, на которую она осаждается, то используется подслой не чувствительной к указанным факторам пленки PE TEOS USG. А так как пленка SA USG из-за низкой плотности гигроскопична, то применяется верхний защитный слой из плотной пленки PE TEOS USG. Пленки PE TEOS USG значительно хуже покрывают рельеф поверхности по сравнению с пленками SA USG.

В середине 90-х годов рельеф слоев металлизации ИМС достиг аспектного отношения $AR > 2$ (субмикронные зазоры между металлическими шинами толщиной более 1 мкм) и превзошел возможности его покрытия пленками PE TEOS USG. Требование улучшить покрытие металлического рельефа с $AR > 2$ привело к разработке многостадийного Dep – Etch — Dep процесса [16], в котором чередуются стадии осаждения пленок USG в процессе LP PE ($TEOS/O_2$) в ХОГФ реакторе со стадиями ионного травления этой пленки физическим распылением в аргоне (ion sputtering) в камере травления. Из-за особенностей механизма физического распыления [13] наряду с травлением пленки PE TEOS USG происходит сглаживание выступающих участков пленки в зазорах шин металлизации, что способствует хорошему покрытию и последующему заполнению металлического рельефа пленкой PE TEOS USG.

Процесс Dep – Etch – Dep проводится в кластерной установке типа CLR SW DSC RP 2PPSR RES/CLD CW PE (PER) с индивидуальной обработкой пластин, содержащей две рабочие камеры: планарный реактор ХОГФ с резистивным нагревом подложкодержателя (RES) и планарный реактор для ионного травления с охлаждением подложкодержателя (CLD) [16]. Его основными недостатками являются: сложность оборудования и низкая производительность, связанная с многократными перегрузками обрабатываемой пластины между камерами осаждения и травления.

Попытки избавиться от недостатков Dep – Etch – Dep процесса привели к разработке установки типа SCH SW DSC RP HDPR RES CW HDP (см. табл. 4) на базе высоковакуумного (UHV) (остаточное

давление меньше 10^{-6}, рабочее давление 10^{-2}–10^{-4}) реактора ХОГФ с плазмой высокой плотности (HDP reactor - HDPR) и поштучной обработкой пластин (рис. 4, е).

В HDP реакторе в области над пластиной с помощью одной разрядной системы (ВЧ индуктивно связанной, ВЧ трансформаторно-связанной или СВЧ ЭЦР) генерируется плазма высокой плотности, а с помощью другой разрядной системы (обычно ВЧ емкостно-связанной) подается напряжение смещения на подложкодержатель с обрабатываемой пластиной. При таких низких рабочих давлениях в HDP реакторе контроль и стабилизация температуры пластины осуществляются с помощью ее электростатического прижима к подложкодержателю и подачи гелия под пластину.

Такой эффективный контроль температуры пластины в HDP реакторе позволил вернуться к более простой химии на основе силана и кислорода для осаждения в плазме высокой плотности пленки USG. С помощью добавки аргона (Ar) к смеси силана с кислородом и выбора напряжения смещения на подложкодержатель в HDP реакторе осуществляются одновременно два процесса: осаждение пленки USG и ее ионное травление с суммарным превалированием процесса осаждения.

Таким образом, происходит качественное покрытие и заполнение рельефа металлизации с $AR > 2$ пленкой USG, осажденной в процессе UHV HDP USG ($SiH_4/O_2/Ar$). В настоящее время такой процесс используется для покрытия и заполнения рельефа с высоким аспектным отношением и в других функциональных узлах ИМС:

— в канавках монокремния при формировании щелевой изоляции;

— в канавочных конденсаторах при осаждении диэлектрика;

— в зазорах между затворными спейсерами при формировании первого слоя изоляции (premetal dielectric – PMD) и т.д.

Первое пятилетие XXI века характеризуется введением в массовое производство ИМС с топологическими нормами 130 и 90 нм [17], которые ясно показывают необходимость:

— для поддержания высокого совершенства транзисторов замены материала подзатворного диэлектрика, т.е. перехода от слоя термической двуокиси кремния с диэлектрической постоянной $k = 3{,}9$ к пленкам диэлектриков с более высокой k (high k dielectric) и точными значениями толщины в диапазоне 2,0–10 нм;

— для обеспечения высокого быстродействия замены алюминиевой металлизации на медную с барьерными слоями TaN и WN

толщиной 20–40 нм, осаждаемых на рельеф диэлектрической поверхности с *AR* > 10, и замены межслойной изоляции на основе силикатного стекла с $k \approx 3{,}9$ на изоляцию из материалов с более низкой диэлектрической постоянной (low *k* dielectrics) с тонкими защитными подслоями USG толщиной 50–100 нм, осаждаемыми на рельеф металлической поверхности с *AR* > 10.

Удовлетворить требованиям равномерного осаждения с точностью до атомного слоя сверхтонких пленок диэлектриков с высокой диэлектрической постоянной (high *k* dielectrics) и равномерного покрытия тонкими пленками барьерных (TaN, WN, TiN), защитных (USG, Si_xN_y) и зародышевых (seed Cu, nucleation W) слоев рельефа со сверхбольшим аспектным отношением (*AR* > 10) могут только процессы ХОГФ с периодической подачей реагентов, называемые атомно-слоевым осаждением (ALD) (см. главу “Классификация процессов ХОГФ функциональных слоев ИМС”) [18].

Для реализации процессов атомно-слоевого ХОГФ (АС ХОГФ – ALD) в последние годы были разработаны однокамерные и кластерные установки типа SCH SW DSC RP ALDR RES CW (PE/PER) и CLR SW DSC RP (2-4)ALDR RES CW (PE/PER) на базе универсального атомно-слоевого планарного реактора ХОГФ (ALDR) с холодной стенкой и индивидуальной обработкой пластин (см. табл. 4 и рис. 4, д), в котором используются:

— быстродействующие газовые системы, позволяющие периодически в течение коротких временных циклов (100 мс – 10 с) подавать в рабочую камеру сначала первый реагент, потом продувочный инертный газ, а затем второй реагент;

— модернизированные вакуумные системы, обеспечивающие синхронное изменение газовых потоков (synchronously modulated flow – SMF) в течение циклов осаждения и продувки [19].

В качестве недостатков ALD реакторов следует отметить их низкую производительность при осаждении слоев толщиной более 50 нм и необходимость их частого обслуживания и чистки. Для повышения производительности ALD реакторов предпринимают следующие меры:

— объединяют несколько однотипных реакторов в составе кластерного оборудования;

— уменьшают время циклов продувки путем повышения расхода инертного газа и давления в реакторе (процессы ALD, в которых цикл продувки происходит при повышенном давлении, называют процессами импульсного осаждения слоев (pulsed deposition layer – PDL)) [10].

В ALD реакторах реагенты не встречаются друг с другом в газовой фазе в области над поверхностью пластины, но они могут взаимодействовать в других частях реактора, откачных магистралях и вакуумных системах, приводя к высадке пленок и необходимости частого обслуживания и чистки. Реализовать автоматическую плазмохимическую очистку ALD реакторов от таких пленок, как Al_2O_3, HfO_2, ZrO_2, пока не удается.

Будущие конструкции ХОГФ реакторов, очевидно, сохранят лучшие технические решения основных узлов, такие как:

— планарные рабочие камеры, легко интегрируемые в кластерные установки;

— системы загрузки, транспортировки и ориентирования пластин;

— элементы и интерфейсы газовых, вакуумных, плазменных и нагревательных систем.

Сами системы подачи реагентов, откачные средства, системы возбуждения плазмы, узлы термостабилизации пластин и материалы покрытий внутренних стенок реакторов и оснастки будут совершенствоваться и специализироваться под оптимальные условия проведения конкретной химической реакции осаждения требуемого функционального слоя.

Современное оборудование для реализации процессов ХОГФ функциональных слоев ИМС представлено в табл. 5.

Таблица 5
Современное оборудование ХОГФ функциональных слоев ИМС

№№	Наименование оборудования, название модели	Фирма-изготовитель, страна	Обозначение оборудования согласно спецификации
1	Centura	Applied Materials, USA	CLR SW DSC RP (до 4)PPSR/HDPR/ALDR RAD/RES CW PE+PER/ HDP+HDPR
2	Producer	Applied Materials, USA	CLR+MCH SW DSC RP (до 3)PPSR RES CW PE+PER
3	A412	ASM, USA	MCH BW DSC RP 2VTR RES HW

Таблица 5 (окончание)

№№	Наименование оборудования, название модели	Фирма-изготовитель, страна	Обозначение оборудования согласно спецификации
4	A600 UHV	ASM, USA	CLR BW DSC RP (до 2)VTR RES HW
5	Polygon	ASM, USA	CLR SW DSC RP (до 4)PPSR/ALDR RAD/ RES CW
6	WJ-1000T	Watkins-Johnson, USA	MCH SW CNT AP (до 4)CR RES CW
7	WJ-2000 HDP CVD System	Watkins-Johnson, USA	CLR SW DSC RP (до 4)HDPR RES CW PE+PER/HDP+HDPR
8	Planar 300	Trikon Technologies, Inc., UK	CLR SW DSC RP (до 6)PPSR RES CW PE
9	Aspen	Mattson Technology, USA	CLR+MCH BW DCS RP (до 3)PPSR RES CW PE
10	Quester APT 5850	Quester Technology, Japan	MCH SW DCS AP (до 5)PPSR RES CW
11	Alpha 858 SC	Tokyo Electron Ltd., Japan	SCH BW DSC RP VTR RES HW
12	Tricent	Auxtron, Germany	CLR SW DSC RP (до 4)PPSR RAD CW
13	Sequel Express	Novellus System, USA	CLR(1-2)+MCH BW DSC (до 12)PPSR RES CW PE
14	Vector	Novellus System, USA	MCH BW DSC 4PPSR RES CW PE
15	CME-200	ULVAC, Inc., Japan	CLR SW DSC RP (до 2)PPSR RES CW PE
16	VersaLock 700	Plasma-Therm Inc., USA	CLR SW DSC RP (до 3)PPSR RES CW PE
17	Lynx2	Genus Inc., USA	CLR SW DSC RP (до 4)PPSR/ALDR RES/ RAD CW PE
18	TS-X series	Tempress Systems Inc., Netherlands	MCH BW DSC RP (до 4)PPSR RES HW

ГЛАВА 6

МЕХАНИЗМЫ ПРОТЕКАНИЯ ПРОЦЕССОВ ХОГФ

При ХОГФ слои осаждаемых материалов образуются в результате сложных многомаршрутных и многостадийных гетерогенных химических реакций на границе раздела: газ (пар, газоразрядная плазма) – твердое тело (подложка, пластина с покрываемым функциональным слоем), протекание которых определяется как процессами в газовой фазе, так и процессами на поверхности и в приповерхностных слоях подложки [2, 6, 8].

Гетерогенная химическая реакция осаждения слоя заключается в последовательности единичных актов встраивания структурных единиц в матрицу растущего слоя. Структурная единица – это минимально возможная совокупность атомов в ближайшей координационной сфере, отражающая координацию данного атома и особенности встраивания его в матрицу материала [20]. Например, основная структурная единица двуокиси кремния $SiO_{4/2}$, а нитрида кремния $SiN_{4/3}$. Наряду с основными структурными единицами свойства осажденного слоя во многом могут определять и неосновные структурные единицы. Так, в слоях SiO_2 могут присутствовать образования со связями Si-OH или Si-H, т.е. $SiO_{3/2}OH$, $SiO_{2/2}(OH)_2$ или $HSiO_{3/2}$, $H_2SiO_{2/2}$ [20].

Области газовой фазы и поверхности подложки, в которых протекают гетерогенные химические реакции ХОГФ слоев, могут быть объединены введением понятия "реакционная зона". В общем случае толщина реакционной зоны составляет несколько атомных размеров от текущей границы осаждаемого слоя [20].

Результирующая термически активированная (термоактивированная) гетерогенная химическая реакция осаждения слоя нитрида кремния из силана и аммиака в процессе LP HT CVD Si_3N_4 (SiH_4/NH_3)

$$3SiH_4 + 4NH_3 = Si_3N_4 \downarrow + 12H_2 \uparrow \qquad (6.1)$$

включает в себя набор чисто газофазных реакций:

$$NH_3 \leftrightarrows 1/2N_2 + 3/2H_2, \quad (6.1.1)$$

$$SiH_4 \leftrightarrows SiH_2 + H_2, \quad (6.1.2)$$

$$SiH_2 + SiH_4 \rightarrow Si_2H_6, \quad (6.1.3)$$

$$Si_2H_6 \rightarrow 2SiH_3, \quad (6.1.4)$$

$$Si_2H_6 \rightarrow (SiH_2)_{2n} + nH_2; \quad (6.1.5)$$

реакций адсорбции и десорбции исходных реагентов и продуктов газофазных реакций:

$$NH_3 \leftrightarrows N\,(ad) + 3/2H_2\,(g), \quad (6.1.6)$$

$$NH_3 \leftrightarrows N\,(ad) + 3H\,(ad), \quad (6.1.7)$$

$$NH_3 \leftrightarrows NH_3(ad) \rightarrow 1/2N_2(g) + 3/2H_2(g), \quad (6.1.8)$$

$$SiH_4 \rightarrow SiH_4(ad), \quad (6.1.9)$$

$$SiH_2 \rightarrow SiH_2(ad), \quad (6.1.10)$$

$$SiH_3 \rightarrow SiH_3(ad); \quad (6.1.11)$$

и реакций взаимодействия адсорбированных частиц на поверхности с образованием осаждаемого слоя нитрида кремния:

$$SiN_{3/3}NH_2(ad) \rightarrow Si_3N_4(ad) + H_2(ad) \rightarrow Si_3N_4(s) + H_2(g), \quad (6.1.12)$$

$$NSi_{2/4}SiH_3(ad) \rightarrow N_4Si_3(ad) + 3/2H_2(ad) \rightarrow N_4Si_3(s) + 3/2H_2(g), \quad (6.1.13)$$

где индексы *g*, *ad* и *s* относятся к частицам соответственно в газовой фазе, адсорбированном состоянии и в составе твердого осаждаемого слоя.

Приведенная схема может служить основой для формулировки обобщенной кинетической модели (схемы) процесса ХОГФ функционального слоя. Для исходных газовых реагентов *A* и *B* суммарная реакция приводит к образованию структурных единиц осаждаемого слоя *D* и конечного побочного газообразного продукта *C* [20]:

$$A\,(g) + B\,(g) \rightarrow D\,(s) + C\,(g). \qquad (6.2)$$

Реакция (6.2) протекает многостадийно и, в общем случае, по нескольким маршрутам (см. рис. 6). Первый маршрут характеризуется стадиями:

— образования из исходных реагентов *A* и *B* в газовой фазе промежуточного продукта *I*;

— образования из него конечного побочного газообразного продукта *C*.

Второй маршрут характеризуется стадиями:

— образования из исходных реагентов *A* и *B* в газовой фазе промежуточного продукта *I*;

— взаимодействия промежуточного продукта *I* с поверхностью растущего слоя с образованием промежуточного продукта *R*;

— превращения продукта *R* в реакционной зоне в структурные единицы функционального слоя *D* и регенерации элемента чистой поверхности.

И наконец, третий маршрут характеризуется стадиями:

— адсорбции реагентов *A* и *B*;

— их взаимодействия в адсорбционном слое с образованием промежуточного продукта *R*;

— превращения продукта *R* в структурные единицы функционального слоя *D*.

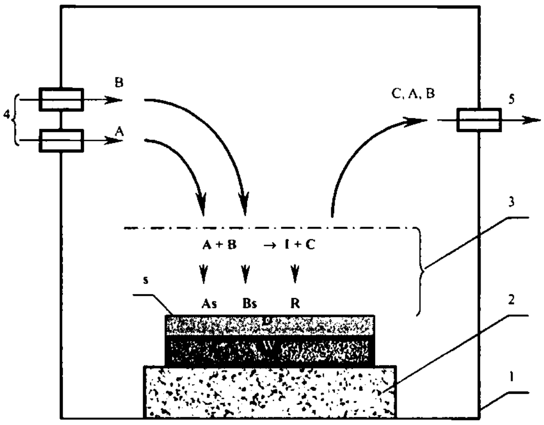


Рис. 6. Обобщенная кинетическая модель процесса ХОГФ слоя материала D на поверхность подложки W в результате реакции A + B → C + D, где A и B – исходные реагенты; s – поверхность растущего слоя D; As и Bs – реагенты в состоянии адсорбции на поверхности s; I и R – промежуточные продукты реакции в газовой фазе и адсорбционном слое на поверхности s, соответственно; C – конечный побочный газообразный продукт реакции: 1 – реактор; 2 – подложкодержатель; 3 – реакционная зона; 4 – подача исходных реагентов в реактор; 5 – отвод реагентов и продуктов реакций из реактора

Все изложенное можно представить в виде матрицы стехиометрических коэффициентов стадий, приведенной в табл. 6 [20]. В данном представлении процесс ХОГФ функционального слоя *D* описывается как сложная реакция, протекающая по трем параллельным маршрутам I, II и III, каждый из которых является многостадийным. Так первый маршрут (I) складывается из стадий 1 и 7, второй (II) – из стадий 1, 5 и 6, а третий (III) – из стадий 2, 3, 4 и 6.

Таблица 6

Матрица стехиометрических коэффициентов стадий реакции (6.2)

№	Стадии реакции	Маршруты реакции		
		I	II	III
1	A + B = I	1	1	0
2	$A + S = A_S$	0	0	1
3	$B + S = B_S$	0	0	1
4	$A_S + B_S = R$	0	0	1
5	I + S = R	0	1	0
6	R = D	0	1	1
7	I = C	1	0	0

Таким образом, ХОГФ функционального слоя формулируется как задача химической кинетики многомаршрутной многостадийной реакции. В общем виде такая задача была решена в [21]. Для анализа конкретных реакций необходимо знание полного набора констант скоростей отдельных стадий, что представляет экспериментальную задачу большой сложности, но для ее решения можно использовать подходы теории кинетики гетерогенного катализа [20].

В механизме процессов ХОГФ с непрерывной подачей реагентов можно выделить следующие основные стадии [2, 6, 20].

1. Доставка исходных реагентов (исходного реагента) (ИР) (initial reagent) в реактор (реакционную камеру установки).

2. Доставка исходных реагентов в реакторе к граничному слою газовой фазы у поверхности подложки.

3. Доставка исходных реагентов через граничный слой к реакционной зоне (зоне осаждения) у поверхности подложки.

4. Превращение исходных реагентов в промежуточные продукты (intermediates) в зоне осаждения.

5. Доставка исходных реагентов и промежуточных продуктов на поверхность подложки.

где Z_r – характеристический размер реактора; ρ_g и η_g – плотность и вязкость газа, течение газа может быть ламинарным (при малых R_{cr}) или турбулентным (при больших R_{cr}). В процессах ХОГФ функциональных слоев микросхем используется ламинарный режим течения газа, так как при турбулентных режимах увеличивается вероятность загрязнения поверхности подложки частицами и снижается равномерность осаждения пленок.

Из-за вязкости газов у поверхности подложки, а также у стенок и других внутренних поверхностей элементов реактора образуется граничный слой (boundary layer) толщиной δ, на котором линейная скорость газового потока изменяется от нуля на поверхности подложки до стационарной скорости свободного ламинарного потока. Реагенты должны диффундировать через граничный слой для того, чтобы достичь поверхности подложки и вступить на ней в химическую реакцию с образованием пленки осаждаемого материала и конечных газообразных побочных продуктов.

Процесс ХОГФ материала M на подложку с помощью термоактивируемой реакции разложения газообразного исходного реагента (ИР) (initial reagent – ir) MR_a можно представить в виде

$$MR_a\,(g) \underset{k_{r2}}{\overset{k_{r1}}{\leftrightarrows}} M\,(s) + a/2\;R_2\,(g), \qquad (6.5)$$

где R_2 – конечный газообразный побочный продукт (ПП) (byproduct — b) реакции осаждения; k_{r1} и k_{r2} — константы скорости прямой и обратной реакций, см/сек; a – стехиометрический коэффициент реакции осаждения.

Не нарушая общности рассмотрения процесса ХОГФ материала, можно предположить, что молекулы ИР диффундируют из свободного хорошо перемешанного потока в объеме реактора к поверхности раздела газ – подложка через граничный слой толщиной δ. Вследствие сопротивления этого слоя диффузии на нем происходит перепад концентрации ИР от n_{irv} в объеме реактора до n_{irs} на поверхности подложки.

На поверхности подложки молекулы ИР распадаются с образованием атомов осаждаемого материала и конечного газообразного побочного продукта (ПП), молекулы которого диффундируют обратно в объем реактора с изменением концентрации от n_{bs} на поверхности подложки до n_{bv} в объеме реактора.

В случае обратимой химической реакции первого порядка в прямом и обратном направлениях на поверхности подложки скорость осаждения материала определяется как:

$$V_d = [(n_{irv} - n_{bv}/K_r)\cdot Y_r]/[(1/k_{rl} + 1/\beta_{ir} + 1/(\beta_b \cdot K_r))\cdot \rho_m], \qquad (6.6)$$

где $K_r = k_{r1}/k_{r2}$ – константа равновесия химической реакции (6.5), б/р; $\beta_{ir} = D_{ir}/\delta$ и $\beta_b = D_b/\delta$ – коэффициенты массопередачи соответственно для ИР и ПП реакции, см/сек; D_{ir} и D_b – коэффициенты диффузии молекул ИР и ПП, см^2/сек; Y_r – коэффициент образования атомов осаждаемого материала из одной молекулы ИР в химической реакции (6.5), атом/молекула; $\rho_m = (\rho \cdot N_A)/A_m$ – атомная плотность осаждаемого материала, атом/см^3; ρ – плотность осаждаемого материала, г/см^3; N_A – число Авогадро, атом/моль; A_m – атомная масса материала, г/моль.

Если прямая и обратная реакции в (6.5) термодинамически эквивалентны ($k_{r1} = k_{r2}$, $K_r = 1$) или обратная реакция термодинамически более выгодна, чем прямая ($k_{r1} \ll k_{r2}$, $K_r \ll 1$), то образующиеся атомы осаждаемого материала и молекулы ПП не стабильны при температуре и давлении процесса осаждения и реагируют друг с другом с образованием молекул ИР. Такие процессы ХОГФ называются лимитируемыми равновесием [2, 22]. Например, если в процессе AP HT CVD Si ($SiCl_4/H_2$) осаждения слоев эпитаксиального кремния при атмосферном давлении в результате реакции

$$SiCl_4\,(g) + 2H_2\,(g) \leftrightarrows Si\,(s) + 4HCl\,(g) \qquad (6.7)$$

снизить температуру процесса меньше 1450°С или повысить ее выше 1920°С, то будет наблюдаться травление осаждаемого кремния молекулами HCl с образованием ИР [3].

Для получения высоких скоростей осаждения материалов в процессах ХОГФ необходимо, чтобы прямая реакция в (6.5) была термодинамически более выгодна, чем обратная, т.е. выполнялись неравенства

$$(k_{r1} \gg k_{r2},\ K_r \gg 1) \qquad (6.8)$$

при температуре и давлении процесса осаждения. С учетом неравенств (6.8) выражение (6.6) можно преобразовать к виду

$$V_d = n_{irv}\cdot Y_r/[(1/k_r + 1/\beta_{ir})\cdot \rho_m], \qquad (6.9)$$

где индекс «1» в константе скорости прямой реакции опущен.

6. Заказ № 1870.

Проведем анализ выражения (6.9). Если $\beta_{ir} \gg k_r$, то скорость ХОГФ материала будет совпадать с истинной скоростью химической реакции на поверхности подложки (поверхности растущего слоя материала), и концентрация молекул ИР в объеме реактора будет равна концентрации ИР у поверхности подложки, т.е. $n_{irv} = n_{irs} = n_{ir}$. Такие процессы ХОГФ называются лимитируемыми кинетикой (гетерогенной стадией) или протекающими в кинетической области [2,22], и для них из выражения (6.9) следует

$$V_d = k_r \cdot n_{ir} \cdot Y_r / \rho_m. \quad (6.10)$$

Константа скорости химической реакции k_r связана с вероятностью химической реакции ε_r соотношением [22]:

$$k_r = (1/4) \cdot \varepsilon_r \cdot \bar{u}_{ir} = c_r \cdot [k/(2\pi \cdot m_{ir})]^{1/2} \cdot T_{ir}^{1/2} \cdot exp(-E_{act}/kT_s), \quad (6.11)$$

где $\bar{u}_{ir} = [(8k \cdot T_{ir})/(\pi \cdot m_{ir})]^{1/2}$ – средняя тепловая скорость молекул ИР; c_r – предэкспоненциальный множитель, не зависящий от температуры; m_{ir} и T_{ir} – соответственно масса и температура молекул ИР; k – постоянная Больцмана; E_{act} – энергия активации химической реакции осаждения материала; T_s – температура подложки (пластины).

В общем случае для процессов ХОГФ температуры T_{ir} и T_s отличаются друг от друга, хотя и находятся в пропорциональной зависимости: чем выше T_s, тем больше T_{ir}. В частных случаях, например для трубчатого реактора с «горячей стенкой» и протяженной (объемной) реакционной зоной, $T_{ir} \approx T_s$. Температура T_s, которая также определяет температуру реакционной зоны, часто называется температурой процесса осаждения (T_d).

Из выражений (6.10) и (6.11) следует, что в кинетической области скорость и равномерность ХОГФ материала определяются значениями и распределениями энергии активации и температуры по поверхности подложки (пластины). Распределение энергии активации по поверхности исходной подложки или растущего слоя материала связано с тем, что молекулы ИР (или промежуточных продуктов) вступают в реакцию между собой на активных центрах поверхности (центрах адсорбции). Аналогичным образом, образовавшиеся на поверхности структурные единицы осаждаемого материала встраиваются в растущий слой тоже на активных центрах. Активные центры представляют собой поверхностные атомы со свободными валентностями или участки поверхности с минимальной свободной энергией [23].

Скорость осаждения материала в процессах ХОГФ, протекающих в кинетической области, сильно (экспоненциально) зависит от температуры подложки (см. формулы (6.10) и (6.11)).

Если $k_r \gg \beta_{ir}$, то скорость осаждения материала будет определяться скоростью диффузии молекул ИР (или промежуточных продуктов) к поверхности подложки (пластины), и $n_{irv} \gg n_{irs}$. Такие процессы ХОГФ материалов называются лимитируемыми диффузией или протекающими в диффузионной области [2,22], и для них из (6.9) с учетом $\beta_{ir} = D_{ir}/\delta$ и $D_{ir} = (1/3)\ \lambda_{ir}\cdot\bar{u}_{ir}$ следует

$$V_d = (D_{ir}/\delta)\cdot n_{irv}\cdot(Y_r/\rho_m) = (1/3)\cdot(\lambda_{ir}/\delta)\cdot[(8k)/(\pi\cdot m_{ir})]^{1/2}\cdot T_{ir}^{1/2}\, n_{irv}\cdot(Y_r/\rho_m), \tag{6.12}$$

где λ_{ir} – средняя длина свободного пробега молекул ИР.

Очевидно, что наблюдаемая в диффузионной области макроскопическая кинетика осаждения материала не имеет ничего общего с истинной химической реакцией на поверхности подложки (или растущего слоя). В этом случае скорость и равномерность процессов ХОГФ материалов определяются значением и распределением концентрации молекул ИР (или промежуточных продуктов) у поверхности подложки. Все химические реакции в диффузионной области имеют первый порядок по концентрации молекул ИР при постоянном давлении в реакторе, не зависят от конкретных особенностей химического механизма осаждения материалов, а их скорости различаются только коэффициентами диффузии молекул используемых ИР.

Практическими критериями диффузионной области процессов ХОГФ являются:

– загрузочный эффект, т.е. наблюдаемое уменьшение скорости осаждения с увеличением площади подложки;

– и слабая зависимость скорости осаждения материала от температуры подложки (пластины) T_s (сравните формулы (6.10) и (6.11) с формулой (6.12)).

На рис. 7 приведена типичная зависимость скорости термоактивированных процессов ХОГФ материалов от температуры с переходом из диффузионной области в кинетическую область.

Теоретическим критерием, определяющим, в какой области протекает процесс ХОГФ материала в планарном реакторе с одинаковыми электродами радиусом r_e и межэлектродным расстоянием H_{eg}, является критерий Тилле (Tiİle's number) Ф [24];

$$\Phi = (k_r \cdot r_e)/(H_{eg} \cdot D_{ir}). \qquad (6.13)$$

При Ф ≤ 0,1 процесс ХОГФ протекает в кинетической области, а при Ф ≥ 10 – в диффузионной области. Если 1 < Ф < 10, то процесс ХОГФ протекает в переходной области, для которой скорость осаждения определяется из выражения (6.9).

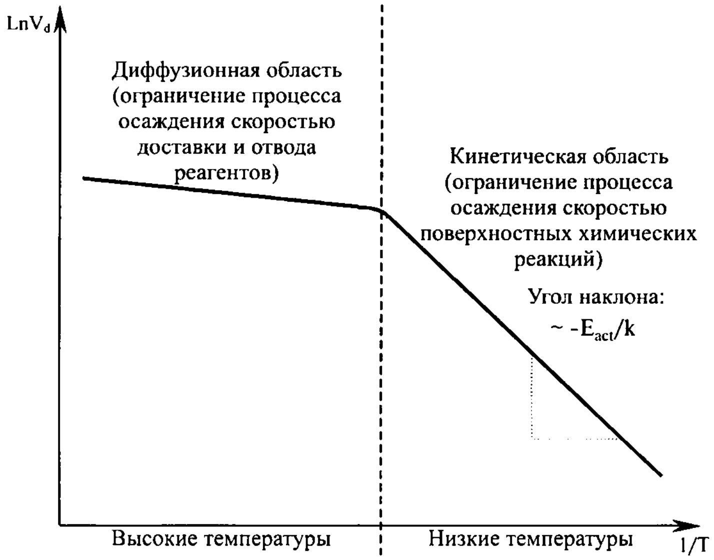


Рис. 7. Типичная зависимость скорости осаждения V_d термоактивированных процессов ХОГФ материалов от температуры T с переходом из кинетической области в диффузионную область: E_{act} – энергия активации химической реакции осаждения; k – постоянная Больцмана

На первый взгляд кажется привлекательным проводить процессы ХОГФ материалов в диффузионной области для обеспечения максимальных скоростей осаждения. Однако, с другой стороны, в диффузионной области трудно контролировать равномерность осаждения пленки по толщине по всей подложке, которая зависит от равномерности распределения реагентов в газовой фазе над поверхностью подложки. Распределение реагентов в газовой фазе определяется динамикой газовых потоков в реакторе, а следовательно, равномерность распределения реагентов трудно контролировать из-за сложной геометрии внутренних частей реактора.

Кроме того, обеспечение диффузионной области процессов ХОГФ межслойной изоляции требует высоких температур осажде-

ния, которые могут превысить допустимые температуры стабильности алюминиевой металлизации микросхем. Поэтому межслойную изоляцию микросхем осаждают обычно в кинетической области с тщательным контролем значения температуры и равномерности ее распределения по поверхности подложки (пластины), особенно в краевых областях. Это накладывает дополнительные требования к конструкциям систем нагревания подложек.

Для реализации процесса ХОГФ материала молекулы исходных реагентов (ИР) должны сначала адсорбироваться на поверхности подложки. В реакционной зоне или при адсорбции молекулы ИР могут превращаться в промежуточные продукты (ПР). Например, при ХОГФ пленки SiO_2 в процессе LP LT CVD SiO_2 (SiH_4/O_2) (см. табл. 1) по реакции

$$SiH_4\,(g) + O_2\,(g) \overset{400\,^{\circ}C}{=} SiO_2\,(s) + H_2\,(g) \qquad (6.14)$$

молекулы силана в реакционной зоне частично превращаются в промежуточные продукты SiH_3, SiH_2 и SiH, а затем все вместе адсорбируются на свободных центрах адсорбции (захвата) поверхности подложки согласно реакциям [6]:

$$SiH_4\,(g) + s^* \rightarrow SiH_4\,(ad), \qquad (6.14,\ а)$$

$$SiH_3\,(g) + s^* \rightarrow SiH_3\,(ad), \qquad (6.14,\ б)$$

$$SiH_2\,(g) + s^* \rightarrow SiH_2\,(ad), \qquad (6.14,\ в)$$

$$SiH\,(g) + s^* \rightarrow SiH\,(ad), \qquad (6.14,\ г)$$

где s^* – свободный (активный) центр адсорбции поверхности подложки.

Как видно, реализация реакций (6.14) требует наличия как реагентов, так и свободных центров адсорбции на поверхности подложки. Разные реагенты имеют различные вероятности адсорбции на активных центрах поверхности. Например, у промежуточного продукта SiH_2 вероятность адсорбции на активных центрах поверхностей Si и SiO_2 значительно выше, чем у исходного реагента SiH_4, т.е. частица SiH_2 имеет более высокий коэффициент прилипания (sticking coefficient) к этим поверхностям, чем молекула исходного реагента

SiH_4. Таким образом, даже если в газовой фазе концентрация молекул SiH_4 значительно выше, чем молекул SiH_2, на поверхности подложки наблюдается обратная ситуация, и частицы SiH_2 играют доминирующую роль в реакции осаждения пленки SiO_2.

Молекулы кислорода не диссоциируют в газовой фазе реакционной зоны при температурах осаждения SiO_2 (400 – 450°C), но могут диссоциировать при адсорбции на поверхности подложки

$$O_2\,(g) + 2s^{*} \rightarrow 2O\,(ad). \qquad (6.15)$$

После адсорбции на поверхности подложки молекулы и атомы исходных реагентов и промежуточных продуктов могут оставаться фиксированными на центрах адсорбции до осуществления реакции осаждения материала или мигрировать по поверхности от одного свободного центра к другому, пока они не вступят в реакцию осаждения. В первом случае происходит хемосорбция (химическая адсорбция) частиц с образованием прочных ковалентных связей с активными центрами подложки, тогда как во втором случае осуществляется физическая адсорбция частиц с помощью более слабых сил Ван дер Ваальса, позволяющих движение частиц по поверхности подложки.

Поверхностная миграция осуществляется либо с помощью процесса поверхностной диффузии, либо с помощью процессов десорбции с одних центров поверхности с последующей реадсорбцией (повторной адсорбцией) на других центрах. Коэффициент поверхностной диффузии D_s адсорбированных частиц определяется выражением [2]

$$D_s = D_0 \cdot (1-\theta) \cdot exp(-E_{sd}/kT_s), \qquad (6.16)$$

где D_0 – множитель, не зависящий от температуры; θ – доля центров адсорбции поверхности подложки, занятых адсорбированным газом (доля поверхности подложки, занятая адсорбированным газом); $(1-\theta)$ – доля свободных (активных) центров адсорбции; k – постоянная Больцмана; E_{sd} – энергия активации поверхностной диффузии; T_s – температура подложки (пластины).

Процессы адсорбции и десорбции газовых частиц (молекул, атомов, радикалов) описываются теорией Ленгмюра [2]. Согласно этой теории газовые частицы адсорбируются или конденсируются на поверхности, если попадают на свободный центр адсорбции, но десорбируются или испаряются, если попадают на занятый центр адсорб-

ции. Поток конденсирующихся (адсорбирующихся) на поверхности подложки газовых частиц q_c определяется выражением

$$q_c = k_{ad} \cdot P_{eg} \cdot (1-\theta), \quad (6.17)$$

где k_{ad} – константа скорости конденсации (адсорбции), частиц/(см^2·с·атм); P_{eg} – равновесное давление газовых частиц (газа) над поверхностью подложки, атм.

Поток испаряющихся (десорбирующихся) с поверхности подложки газовых частиц q_v можно представить как

$$q_v = k_{des} \cdot \theta, \quad (6.18)$$

где k_{des} – константа скорости испарения (десорбции), частиц/(см^2·с). Это следует из того, что при постоянной температуре поток десорбции (испарения) газовых частиц с поверхности зависит только от количества адсорбированного газа.

При равновесии оба этих потока должны быть равны, и, комбинируя формулы (6.17) и (6.18), легко получить выражение для изотермы адсорбции Ленгмюра:

$$\theta = (k_{ad} \cdot P_{eg})/(k_{des} + k_{ad} \cdot P_{eg}), \quad (6.19)$$

В пределе при малом заполнении поверхности ($k_{des} \gg k_{ad}$) количество адсорбированного газа прямо пропорционально давлению газа. В случае, когда занята большая часть поверхности ($k_{ad} \gg k_{des}$), изотерма Ленгмюра дает предельное значение количества адсорбированного газа.

Адсорбционное равновесие может быть также выражено через равенство суммарного потока конденсации и суммарного потока испарения газовых частиц согласно закону действия масс [2]:

$$(\gamma_c \cdot P_g)/(2\pi \cdot m_g \cdot k \cdot T)^{1/2} = n_{ad} \cdot \nu \cdot exp(-E_{des}/kT), \quad (6.20)$$

где γ_c – коэффициент конденсации; P_g – давление газа или пара над поверхностью подложки; m_g – масса молекул газа (пара); k – постоянная Больцмана; T – температура молекул газа и поверхности подложки ($T = T_g = T_s$); n_{ad} – концентрация адсорбированных газовых частиц на поверхности; ν – частота поверхностных колебаний адсорбированных частиц; E_{des} – энергия активации процесса десорбции адсорбированных частиц.

В соответствии с уравнением (6.20) P_g, даже не являясь равновесным давлением газа (пара) по отношению к твердой фазе, всегда находится в равновесии с концентрацией монослойно адсорбированного газа (пара). Уравнение (6.20) справедливо для поверхности, находящейся в контакте с однородным газом (паром), имеющим давление P_g, или для поверхности, облучаемой молекулярным пучком с интенсивностью q_c. В последнем случае фактическое давление определяется как [2]:

$$P_g = q_c \cdot (2\pi \cdot m_g \cdot k \cdot T_s)^{1/2} / \gamma_c, \tag{6.21}$$

где T_s – температура подложки.

Поверхностная миграция играет важную роль в обеспечении конформного покрытия ступенек топологического рельефа. Например, при осаждении пленок SiO_2 в процессе LP LT CVD SiO_2 (TEOS/O_2) с помощью термоактивируемой реакции в системе TEOS/O_2 молекулы TEOS вначале физически адсорбируются на поверхности подложки и обладают поверхностной подвижностью до их хемосорбции и вступления в реакцию, тогда как при осаждении пленок SiO_2 в процессе LP LT CVD SiO_2 (SiH_4/O_2) с помощью термоактивируемой реакции в системе SiH_4/O_2 молекулы SiH_4 сразу диссоциативно хемосорбируются на поверхности с образованием частиц SiH_2, которые не могут мигрировать по поверхности до вступления в реакцию. В результате пленка SiO_2, получаемая из системы TEOS/O_2, конформно осаждается на топологический рельеф, а пленка SiO_2 из системы SiH_4/O_2 плохо покрывает ступеньки рельефа [6].

Поверхностная диффузия является существенной составляющей процесса ХОГФ LP HT CVD Si (SiH_4) эпитаксиальных пленок монокристаллического кремния, получаемых разложением силана при температуре осаждения $T_d > 900$°C и давлении $p = 1$–25 торр, с помощью которой осаждаемые атомы кремния двигаются в наиболее энергетически выгодные состояния на поверхности, а именно: в центры кристаллической решетки на краю выступа кристаллической плоскости [2, 3].

Гетерогенная реакция на поверхности подложки между адсорбированными частицами силана и кислорода в системе SiH_4/O_2, формирующая пленку SiO_2, включает в себя сложную серию элементарных актов. Скорость осаждения пленки двуокиси кремния зависит не только от температуры осаждения, но также и от скоростей газовых потоков реагентов. При низких парциальных давлениях силана ско-

рость осаждения пропорциональна скорости потока (расходу) силана, потому что в этом случае только малая доля свободных центров адсорбции занята силановыми частицами (SiH_4, SiH_3, SiH_2 и SiH). Поэтому скорость осаждения может быть увеличена с помощью роста парциального давления (скорости потока (расхода)) силана. Увеличение потока силана имеет практический предел, когда парциальное давление силана становится избыточно большим, начинает появляться матовость пленки SiO_2, связанная с возникновением гомогенных газофазных реакций.

Скорость осаждения также вначале увеличивается с ростом потока кислорода, достигая максимума, а затем уменьшается при высоких парциальных давлениях кислорода. При максимальной скорости осаждения отношение кислород/силан в рабочей смеси увеличивается с повышением температуры осаждения [6].

Снижение скорости осаждения при очень больших отношениях O_2/SiH_4 связано с уменьшением количества свободных центров адсорбции на поверхности для силановых частиц, так как большинство из них занято адсорбированным кислородом. Такой замедляющий эффект также наблюдается, когда в процессах ХОГФ используются другие газовые добавки, например, легирующие [3].

Так как процессы осаждения являются поверхностно-активированными реакциями, состав, строение и условия поверхности подложки могут оказать сильный эффект на параметры процесса осаждения. Химические примеси на поверхности могут воздействовать либо как катализаторы, либо как ингибиторы скорости роста. Различные свойства поверхности, такие как гидрофобность и гидрофильность, могут значительно изменять скорость осаждения при некоторых условиях.

В общем, поверхностные загрязнения вызывают дефекты в осаждаемых пленках, такие как частицы, проколы, ямки, плохая адгезия, матовость пленки, локальные изменения толщины и т.д. Очистка поверхности помогает достичь лучшей однородности и воспроизводимости характеристик осаждаемых пленок. Кроме того, топологический рельеф поверхности может изменять локальные конфигурации газовых потоков, приводя к локальным изменениям характеристик пленок.

Для поверхностной реакции осаждения пленки двуокиси кремния в процессе LP LT CVD SiO_2 (SiH_4/O_2)

$$SiH_4\,(ad) + O_2\,(ad) = SiO_2\,(ad) + 4H\,(ad) \qquad (6.22)$$

$$4H\,(ad) \rightarrow 2H_2\uparrow \qquad (6.22,a)$$

адсорбированные атомы водорода H(ad) и свободный водород H_2 являются газообразными конечными побочными продуктами процесса осаждения. Адсорбированный водородный атом будет диффундировать по поверхности подложки, пока он не встретится с другим атомом водорода, чтобы образовать адсорбированную молекулу водорода H_2. Молекула водорода может затем десорбироваться с поверхности подложки, продиффундировать через граничный слой в область потока и удалиться из реактора. Если конечные побочные продукты процесса осаждения не удаляются, то они могут становиться ограничивающим фактором для дальнейшего проведения реакции осаждения.

Исходя из того факта, что реакция осаждения пленки SiO_2 из системы SiH_4/O_2 генерирует много атомов водорода в близлежащих центрах адсорбции поверхности подложки, то образование молекул водорода и их десорбция с поверхности должна быть быстрым процессом. Однако при низких температурах осаждения десорбция молекул водорода может становиться лимитирующей стадией процесса осаждения пленки двуокиси кремния.

Когда органические соединения, такие как TEOS, используются в качестве источника кремния в процессах ХОГФ пленок SiO_2, конечные побочные продукты реакций осаждения состоят из сложных органических молекул, которые также должны десорбироваться с поверхности. Не полностью удаленные, такие молекулы приводят к внедрению углерода и других загрязнений в осаждаемую пленку двуокиси кремния.

Для упрощения анализа нахождения лимитирующей стадии термоактивированных процессов ХОГФ материалов все перечисленные в начале этого раздела стадии можно выделить в три группы:

1) газофазная доставка реагентов к поверхности подложки;

2) реакции на поверхности подложки с образованием частиц осаждаемого материала и конечных побочных продуктов;

3) отвод конечных побочных продуктов от поверхности подложки.

При низких температурах для термоактивируемых процессов ХОГФ скорость поверхностных реакций много медленнее, чем скорость доставки реагентов к поверхности подложки. Таким образом, скорость ХОГФ материалов в общем случае лимитируется скоростью гетерогенных химических реакций или кинетической стадией (kinetically limited regime). В частных случаях это может быть ограничение стадией адсорбции реагентов на поверхности подложки, ста-

дией самого химического взаимодействия и стадией десорбции конечных побочных продуктов с поверхности подложки [8].

При высоких температурах для термоактивируемых процессов ХОГФ скорости поверхностных химических реакций очень большие, и осаждение материалов в общем случае лимитируется доставкой реагентов к поверхности подложки (mass transport limited regime). В частных случаях это может быть ограничение скоростью стадии доставки реагентов в реактор (starvation regime or supply limited regime), ограничение скоростью стадии доставки реагентов к поверхности граничного слоя (incoming reagent rate limited regime) или скоростью стадии диффузии реагентов через граничный слой (reagent diffusion rate limited regime) [8].

При высоких скоростях осаждения и низких скоростях откачки или продувки реактора концентрация газообразных конечных продуктов реакции у поверхности подложки и в объеме реактора может становиться настолько высокой, что будет затруднять доставку исходных реагентов к поверхности граничного слоя и их диффузию через граничный слой к поверхности подложки. В общем случае при этом осаждение также лимитируется доставкой реагентов к поверхности подложки (mass transport limited regime), а в частных случаях это может быть ограничение скоростью стадии отвода продуктов от граничного слоя (byproduct rate limited regime) или скоростью стадии диффузии продуктов через граничный слой (byproduct diffusion rate limited regime).

Для термоактивированных процессов ХОГФ без газофазных реакций, таких как получение пленок SiO_2 пиролизом TEOS в процессе LP LT CVD SiO_2 (TEOS-He), получение пленок поликремния пиролизом SiH_4 в процессе LP LT CVD Si* (SiH_4-H_2), получение пленок W в процессе LP LT CVD W (WF_6/H_2), эти два режима, лимитированные соответственно доставкой реагентов и химической реакцией, могут быть легко выявлены. В других процессах, таких как получение пленок W в процессе LP LT CVD W ($SiCl_2H_2/WF_6$), пленок SiO_2 в процессе SA RE CVD SiO_2 ($TEOS/O_3$), различие между этими двумя режимами становится трудно выявляемым или его может не существовать вовсе [2, 6, 8].

Во многих практических случаях скорость подачи одного реагента (или двух) является главным фактором, определяющим скорость осаждения, т.е. скорость осаждения пропорциональна скорости потока реагента, например силана в системе SiH_4/O_2 и гексафторида вольфрама в системе SiH_4/WF_6. На первый взгляд такая зависимость

указывает, что процессы ХОГФ проходят в режиме, ограниченном стадией доставки реагента к поверхности граничного слоя (incoming reagent rate limited regime).

Однако в ряде процессов ХОГФ, проходящих в кинетической стадии (лимитирующихся стадией гетерогенной химической реакции), также наблюдается зависимость скорости осаждения от потока реагента, например при получении пленок алюминия при пиролизе DMAH в процессе LP LT CVD Al (DMAH) (см. табл. 1 и 3). Это связано с тем, что скорости поверхностных реакций могут являться линейными функциями адсорбции частиц реагентов. Адсорбция частиц, в свою очередь, пропорциональна парциальным давлениям реагентов, которые возрастают с увеличением их потоков [8].

Например, при ХОГФ пленок вольфрама из газовой системы (WF_6/H_2) при давлениях $p = 10–100$ торр, температурах подложки $T_s = 350–450°C$ и больших расходах WF_6 – 500–5000 $см^3$/мин (процесс LP LT CVD W (WF_6/H_2)) скорость осаждения V_d лимитируется адсорбцией молекул водорода и определяется как [8]

$$V_d = k_d \cdot (p_{H_2})^{1/2} \cdot exp(-E_{act}/kT_s), \tag{6.23}$$

где k_d – константа скорости осаждения; E_{act} – энергия активации процесса осаждения; p_{H_2} – парциальное давление водорода.

Подобные явления могут наблюдаться в процессах ХОГФ материалов из систем на основе металлоорганических соединений (MO CVD), проходящих в кинетической области, где адсорбция или десорбция частиц на поверхности играет основную роль.

Конкуренция свободных (активных) центров адсорбции на поверхности подложки между поступающими молекулами исходных реагентов и частицами побочных продуктов делает закономерности кинетической стадии более сложными. Режим чувствительности поверхности к адсорбции придает ряд полезных свойств процессам ХОГФ. Такие термины, как "селективное осаждение", "инкубационное время", "преимущественный рост пленки", описывают поверхностно-чувствительные режимы процессов ХОГФ. В таких режимах осаждение легче и быстрее на одной поверхности и труднее и медленнее на другой.

Например, пленка вольфрама при низкой температуре подложки (300–350°C) из смеси WF_6/H_2 будет селективно осаждаться на кремнии и других чистых металлических поверхностях (процесс LP LT SEL CVD W (WF_6/H_2) (см. табл. 1)), но не будет осаждаться на поверхности двуокиси кремния [8].

Механизм чувствительности поверхности к осаждению тех или иных пленок в процессах ХОГФ до конца не выяснен, но может быть практически использован при должном уровне контроля за чистотой и состоянием поверхности. Так как в процессе производства ИМС пластина проходит через сотни технологических операций и экспонируется окружающей средой, точный контроль за концентрацией поверхностных примесей, таких как углерод, кислород и водород, не может быть установлен. Поэтому для подготовки поверхности пластины перед процессами ХОГФ обычно вводится операция очистки поверхности или стадия зародышеобразования.

Микроструктура осаждаемых в термоактивированных (ТА) процессах ХОГФ пленок может контролироваться [2, 8]:

— скоростью кристаллического зародышеобразования на поверхности подложки;

— скоростью диффузионного роста зерен на поверхности подложки;

— скоростью поступления ХАЧ на поверхность подложки.

Во время стадии зародышеобразования зерна могут выстраиваться в линию с подложкой, если существует текстура поверхности. Например, в процессах термоактивируемого ХОГФ пленок вольфрама на распыленный подслой вольфрама или термоактивируемого ХОГФ пленок алюминия на распыленный подслой титана ориентация зерен в осаждаемых пленках следует за ориентацией зерен в подслоях [8].

Если подложка (подслой) имеет случайно ориентированные зерна или аморфна, то зародыши (зерна) осаждаемой пленки будут также случайно ориентированы, как в процессах термоактивируемого ХОГФ пленок алюминия, меди и вольфрама на поверхности двуокиси кремния. Механизм роста пленки фактически берет под контроль структуру пленки после прохождения стадии зародышеобразования. Например, пленки TiN, осаждаемые из газовой смеси $TiCl_4/NH_3$, и пленки поликремния, осаждаемые из силана, на поверхность двуокиси кремния имеют строгую колончатую структуру [8]. Операционные параметры, при которых происходит сильная поверхностная диффузия частиц осаждаемой пленки, шероховатость поверхности или случайные поверхностные загрязнения могут быть определяющими факторами при формировании структуры осаждаемых в процессах ХОГФ пленок.

Сильное влияние на плотность и пористость пленок, осаждаемых в процессах ТА ХОГФ, будет оказывать возникновение газофаз-

ных реакций. При наличии газофазных реакций формируются гранулированные шершавые пленки с наволакиванием твердых частиц на их поверхность, которые характеризуются высокой пористостью и низкой плотностью.

Следует отметить, что все особенности механизмов термоактивированных процессов ХОГФ присущи и термоактивированным процессам ХОГФ с дополнительной активацией радикалами (RE CVD processes). Возможными отличиями процессов RE CVD являются: более низкие температуры, при которых реакция осаждения переходит из кинетической в диффузионную стадию, а также зависимость скорости осаждения от мощности источника радикалов в диффузионной области.

6.2. Особенности механизмов плазмоактивированных процессов ХОГФ

В плазмоактивируемых (ПА) процессах ХОГФ (PE CVD) слоев материалов обычно используются менее активные исходные химические реагенты (газовые смеси), чем при термоактивируемом осаждении, например для осаждения пленок SiO_2 – смеси SiH_4/N_2O и $TEOS/O_2$, для осаждения пленок Si_3N_4 – смесь SiH_4/NH_3, чтобы препятствовать возникновению газофазных реакций.

В плазме молекулы исходных реагентов диссоциируют с образованием заряженных энергетических (электронов и ионов) и нейтральных химически активных частиц (ХАЧ) (свободных атомов и радикалов). Энергетические ионы могут одновременно являться химически активными частицами. В результате процессы ПА ХОГФ являются более сложными по сравнению с термоактивированными процессами ХОГФ из-за большого количества разнообразных ХАЧ в плазме.

Электроны и ионы бомбардируют поверхность подложки в процессе поступления на нее ХАЧ. Энергия электронов определяется амплитудой ВЧ напряжения, а энергия ионов – возникающим у поверхности подложки за счет разной подвижности электронов и ионов напряжением автосмещения (DC bias) [23]. Активирующее (создание активных центров адсорбции) и распыляющее (удаление поверхностных атомов) воздействие ионов на поверхность значительно больше, чем у электронов, за счет большей массы.

Ионная бомбардировка поверхности подложки и высокие концентрации ХАЧ обеспечивают получение высоких скоростей осаж-

дения в процессах ПА ХОГФ при низких температурах. Это не позволяет выделять в процессах ПА ХОГФ режимы с ограничением скорости доставки реагентов и с ограничением скорости химического взаимодействия, зато легко выделяется переход между режимом, ограниченным доставкой реагентов, и режимом, ограниченным мощностью плазменного разряда.

При низких скоростях потоков исходных реагентов мощность плазменного разряда обеспечивает полную диссоциацию молекул поступающих реагентов, и в таком режиме скорость осаждения сильно зависит от скорости потоков исходных реагентов. При больших расходах исходных реагентов мощности плазменного разряда не хватает для полной диссоциации реагентов, и при таком режиме скорость осаждения сильно зависит от мощности плазменного разряда.

ХАЧ вступают в химическую реакцию на поверхности подложки, формируя пленку осаждаемого материала, которая под действием ионной бомбардировки может модифицироваться по структуре и распыляться. Пленки, осаждаемые в процессах ПА ХОГФ, имеют тенденцию к меньшему размеру зерна или даже к аморфной структуре по сравнению с пленками, полученными в термоактивированных процессах ХОГФ, а также содержат определенное количество примесей, таких как водород в пленках SiO_2, осаждаемых в процессе LP PE CVD SiO_2 (SiH_4/O_2), углерод в пленках SiO_2, осаждаемых в процессе LP PE CVD SiO_2 ($TEOS/O_2$), и атомы фтора в пленках W, осаждаемых в процессе LP PE CVD W (WF_6/H_2) (см. табл. 1) [8].

Так как осаждение пленки происходит только в области плазмы, чтобы минимизировать осаждение на внутренние стенки реактора, зону плазмы обычно ограничивают. Универсальный планарный реактор ПА ХОГФ с плоскопараллельными электродами, холодной стенкой и индивидуальной обработкой пластин эффективно концентрирует плазму, а следовательно, и процессы осаждения в области расположения пластины, а также имеет возможность плазменной самоочистки.

Концентрация примесей в осаждаемых пленках зависит от скорости подачи реагента, содержащего примесь, энергии и интенсивности ионной бомбардировки подложки и температуры подложки в процессе осаждения. Для уменьшения концентрации примесей следует снизить расход реагента, содержащего примесь, увеличить расходы сопутствующих газов, повысить мощность плазменного разряда (ВЧ мощность) и температуру осаждения (температуру подложки в процессе осаждения).

Ионная бомбардировка в процессах ПА ХОГФ всегда способствует уплотнению структуры осаждаемых пленок и развитию в них сжимающих напряжений. В результате свойства пленок, осаждаемых в процессах ПА ХОГФ, зависят не только от стандартных операционных параметров, таких как давление, расходы реагентов и температура осаждения, но и от частоты и мощности плазменного разряда, напряжения автосмещения, межэлектродного расстояния, покрытия и геометрии внутренних поверхностей реактора. Поэтому PE CVD пленки трудно сравнивать между собой без знания геометрии разрядной системы и условий плазменного разряда.

В табл. 7 приведены сравнительные свойства пленок нитрида кремния (Si_3N_4), осажденных в высокотемпературном (750°C) процессе LP HT CVD Si_3N_4 ($SiCl_2H_2/NH_3$) и низкотемпературном (400°C) плазмоактивированном процессе LP PE CVD Si_3N_4 (SiH_4/NH_3) [8].

Таблица 7

Свойства пленок нитрида кремния, осажденных в процессах LP HT CVD Si_3N_4 ($SiCl_2H_2/NH_3$) и LP PE CVD Si_3N_4 (SiH_4/NH_3)

Свойства пленок нитрида кремния	Процесс LP HT CVD Si_3N_4 ($SiCl_2H_2/NH_3$)	Процесс LP PE CVD Si_3N_4 (SiH_4/NH_3)
Скорость осаждения V_d, нм/мин	2,0	20
Композиция	Si_3N_4	$Si_xN_yH_z$
Отношение Si : N	0,75	0,8–1,0
Коэффициент преломления *n*, б/р	2,0–2,1	2,0–2,1
Плотность ρ, г/см^3	2,8–3,1	2,5–2,8
Диэлектрическая постоянная ε, б/р	6–7	6–9
Диэлектрическая прочность *E*, В/см	$1 \cdot 10^7$	6×10^6
Объемное сопротивление R_v, Ом·см	10^{15}–10^{17}	10^{15}
Поверхностное сопротивление R_s, Ом/кв	$>10^{13}$	10^{13}
Механические напряжения: сжимающие (compressive) и растягивающие (tensile) S_c и S_t соответственно, дин/см^2	S_t $(1,2–1,8) \cdot 10^{10}$	S_c $(1–8) \cdot 10^9$
Коэффициент термического расширения k_{th}, К$^{-1}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$(4–7) \cdot 10^{-6}$

Таблица 7 (окончание)

Свойства пленок нитрида кремния	**Процесс LP HT CVD Si_3N_4 ($SiCl_2H_2/NH_3$)**	**Процесс LP PE CVD Si_3N_4 (SiH_4/NH_3)**
Степень конформность покрытия ступеньки α_c, %	>90	>90
Проницаемость для влаги	нулевая	очень низкая
Глубина проникновения ионов натрия (Na^+), нм	<10	<10
Основные пики ИК абсорбции, $см^{-1}$	Si-N (870)	Si-N (830) Si-H (21)
Скорость жидкостного химического травления v_{et}, нм/мин: 6:1 BHF (23°C) 49%HF (23°C)	 1,0–1,5 8	 20–35 150–300
Скорость плазменного травления V_{et}, нм/мин в трубчатом объемном реакторе в смеси CF_4/O_2 = 7/3 при ВЧ мощности 150 Вт и Т = 100°C	20	50

Из-за низкого давления покрытие и заполнение топологического рельефа в процессах ПА ХОГФ (LP PE CVD) хуже, чем в термоактивированных процессах ХОГФ, протекающих при атмосферном (AP CVD) и субатмосферном (SA CVD) давлении. Покрытие и заполнение рельефа в LP PE CVD процессах зависит от напряжения автосмещения, которое притягивает заряженные ХАЧ ко дну рельефа и обеспечивает преимущественное физическое распыление материала с боковых стенок рельефа.

Для улучшения покрытия и заполнения топологического рельефа в процессах ПА ХОГФ используются:

— чередование стадий осаждения и травления материала физическим распылением, так называемые Dep – Etch – Dep процессы;

— одновременное проведение осаждение и травление материала с превалированием осаждения, так называемые HDP CVD процессы.

В этих процессах покрытие и заполнение рельефа контролируется физическим распылением, а не используемыми химическими реагентами, которые выбираются только из условия обеспечения минимального уровня загрязнения (примеси) осаждаемой пленки.

7. Заказ № 1870.

Основным ограничением процессов ПА ХОГФ является электрический заряд, вносимый в осаждаемую пленку, и эффекты зарядки структур ИМС, которые могут приводить к пробою тонких пленок подзатворных диэлектриков и деградации характеристик МОП транзисторов. По этой причине, чем ближе обработка находится к транзисторной структуре, тем более осторожно в технологии ИМС используются процессы ПА ХОГФ [5-8].

6.3. Особенности механизмов процессов ХОГФ с дискретной подачей реагентов

В основе процессов ХОГФ с дискретной подачей реагентов (digital CVD), к которым относятся (см. раздел 1):

— процессы атомно-слоевого химического осаждения из газовой фазы (АС ХОГФ или сокращенно АСО) (atomic layer CVD – AL CVD или сокращенно atomic layer deposition – ALD);

— процессы импульсного химического осаждения слоев из газовой фазы (ИС ХОГФ или сокращенно ИОС) (pulsed layer CVD – PL CVD или сокращенно pulsed deposition layer – PDL)

лежат дискретные самоостанавливающиеся химические реакции молекул одного периодически подаваемого реагента с адсорбированным на поверхности подложки слоем другого периодически подаваемого реагента.

В промежутках между подачами реагентов в digital CVD процессах происходит откачка реактора или его продувка инертным газом. Основной характеристикой процессов ХОГФ с дискретной подачей реагентов является толщина пленки, получаемая на подложке за один цикл осаждения, включающий по одному циклу подачи каждого реагента и два цикла откачки или продувки инертным газом реактора между ними. Типичные цикловые скорости осаждения пленок в процессах ALD составляют 0,01 – 1,0 нм/цикл при длительности цикла осаждения от 1 до 60 с [10, 25–27]. Таким образом, пленки в процессах ХОГФ с дискретной подачей реагентов наносятся послойно в каждом цикле осаждения, и общая толщина пленки легко и точно задается и контролируется по количеству циклов осаждения.

Время цикла осаждения зависит от скорости насыщения поверхности подложки реагентами, объема и конструкции реактора и длительности цикла откачки или продувки реактора. Процессы PDL отличаются от процессов ALD только тем, что продувка инертным газом осуществляется в них при повышенном (относительно рабо-

чего) давлении и за более короткое время. Это способствует повышению скорости осаждения в несколько раз [10], но не изменяет механизм процессов. Поэтому в дальнейшем в работе будут анализироваться механизмы ХОГФ с дискретной подачей реагентов только на примере процессов ALD.

Процесс ALD пленки Al_2O_3 из газовой системы ТМА/H_2O (ТМА – trimethyl-aluminum – $Al(CH_3)_3$ – триметилалюминий) с продувкой реактора аргоном между циклами подачи реагентов (LP LT ALD Al_2O_3 (TMA-Ar {Ar} H_2O-Ar) процесс) можно представить следующим образом (см. табл. 1 и рис. 8) [25].

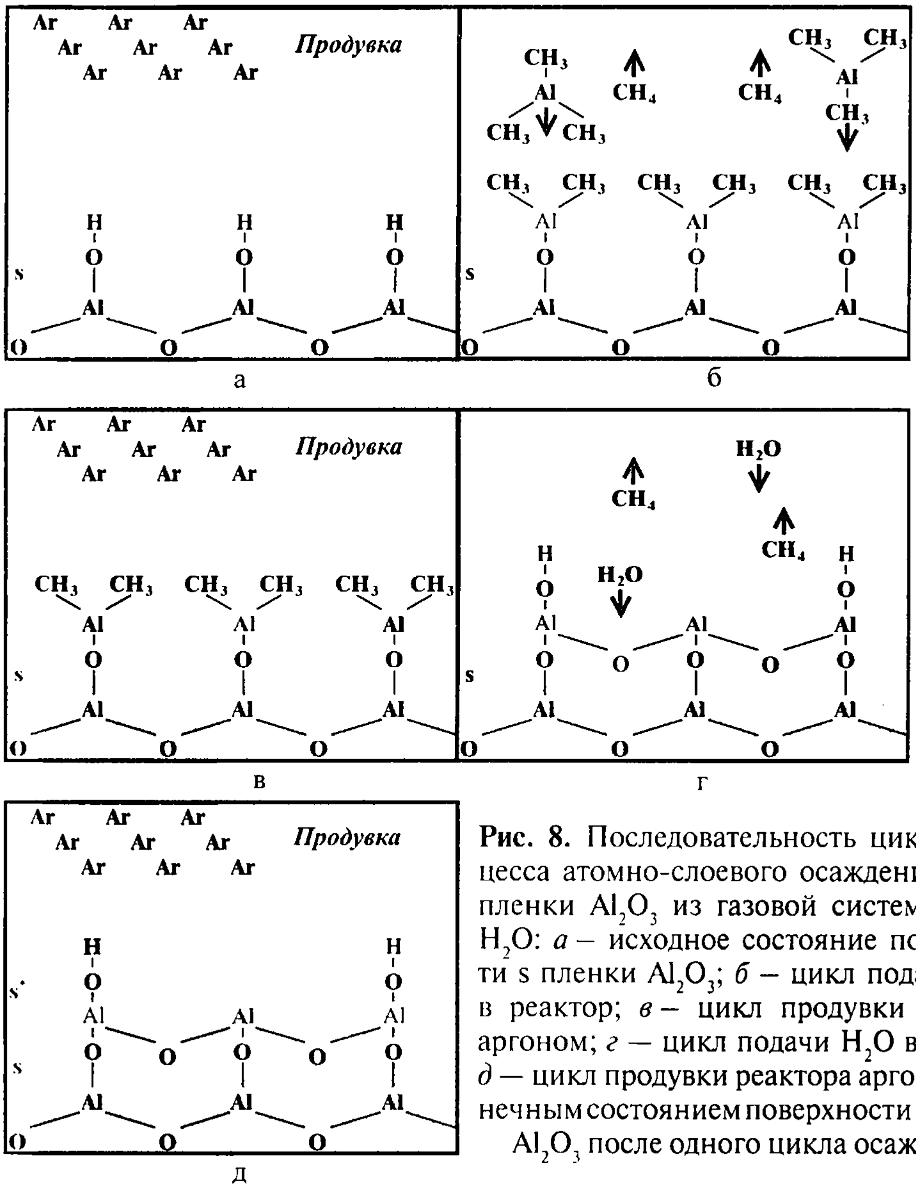


Рис. 8. Последовательность циклов процесса атомно-слоевого осаждения (ALD) пленки Al_2O_3 из газовой системы ТМА/H_2O: *а* – исходное состояние поверхности s пленки Al_2O_3; *б* – цикл подачи ТМА в реактор; *в* – цикл продувки реактора аргоном; *г* — цикл подачи H_2O в реактор; *д* — цикл продувки реактора аргоном с конечным состоянием поверхности s* пленки Al_2O_3 после одного цикла осаждения.

Исходная поверхность s пленки Al_2O_3 после цикла подачи молекул воды и продувки реактора аргоном (Ar) содержит OH-группы (рис. 8, а). В цикле напуска ТМА в реактор на исходную поверхность подложки подается определенное количество молекул ТМА N_{TMA}:

$$N_{TMA} = (\rho_{TMA} \cdot N_A / M_{TMA}) \cdot (Q_{TMA} / 60) \cdot T_{iTMA} \text{ [молекул]}, \quad (6.24)$$

где ρ_{TMA} в г/см^3, M_{TMA} в г/моль, Q_{TMA} в см^3/мин – соответственно плотность, молекулярная масса и расход ТМА; N_A в молекул/моль – число Авогадро; T_{iTMA} в секундах – время цикла подачи (напуска) ТМА в реактор.

Подаваемое в реактор в течение цикла напуска количество молекул ТМА должно быть заведомо больше концентрации активных центров адсорбции n_{ac} на поверхности подложки, т.е. $N_{TMA} > n_{ac}$. Молекулы ТМА взаимодействуют с группами OH на активных центрах поверхности с образованием конечного газообразного продукта метана (CH_4) и радикалов DMA (dimethylaluminum – $Al(CH_3)_2$ – диметилалюминий) в поверхностном слое (рис. 8, б) согласно реакции

$$2[Al{-}OH]\,(s) + 2Al(CH_3)_3\,(g) = 2[Al{-}O{-}Al(CH_3)_2]\,(s) + 2CH_4\,(g)\uparrow, \quad (6.25)$$

т.е. из одной молекулы ТМА образуется один радикал DMA.

Следовательно, поверхность подложки после каждого цикла напуска ТМА будет всегда полностью насыщена радикалами DMA и будет содержать одинаковое количество радикалов DMA $N_{oDMA} = n_{ac} = N_{oTMA}$.

В цикле продувки реактора аргоном избыточное количество подаваемых к подложке молекул ТМА $N_{TMA} - N_{oTMA}$ и образующийся конечный газообразный продукт метан (CH_4) удаляются из объема реактора (см. рис. 8, в). Таким образом, адсорбционная способность подложки, а не операционные параметры будет определять количество радикалов DMA, вступающее в самоостанавливающую реакцию осаждения пленки Al_2O_3 в каждом цикле подачи второго реагента – воды (H_2O).

В цикле подачи воды в реактор молекулы воды взаимодействуют с поверхностными радикалами DMA согласно реакции:

$$2[Al{-}O{-}Al(CH_3)_2]\,(s) + 3H_2O = Al_2O_3\,(b) + 2[Al{-}OH]\,(s) + 4CH_4\,(g)\uparrow \quad (6.26)$$

с образованием встраиваемых в объем пленки *(bulk – b)* молекул Al_2O_3, конечного газообразного продукта метана (CH_4) и насыщением поверхности ОН-группами (рис. 8,г).

В цикле продувки реактора аргоном удаляются остаточное (избыточное) количество молекул воды и молекулы конечного газообразного продукта метана (CH_4) (рис. 8, д). В результате поверхность пленки Al_2O_3 приходит к исходному состоянию (сравните рис. 8, а и д).

Таким образом, длительность циклов в процессах ALD подбирается следующим образом.

1. Цикл подачи хемосорбирующего на поверхности подложки реагента подбирается так, чтобы за его время произошла хемосорбция молекул реагента на всех активных центрах адсорбции поверхности подложки. Показателем правильности выбранной длительности служит независимость толщины получаемой (наносимой) пленки за цикл осаждения (цикловой скорости осаждения пленки) от длительности этого цикла. При этом температура осаждения (температура подложки) должна быть ниже температуры термической диссоциации (разложения) хемосорбирующего реагента. Например, ТМА начинает термически разлагаться при температуре свыше 350°С.

2. Время цикла продувки инертным газом после подачи хемосорбирующего реагента выбирается из условия полного удаления из зоны расположения подложки избыточного количества реагента и продуктов хемосорбции. Показателем правильности выбора длительности этого цикла служит отсутствие газофазных реакций и высадки частиц при подаче второго реагента.

3. Время цикла подачи второго реагента выбирается из условия достижения максимальной толщины получаемой пленки за цикл осаждения (максимальной цикловой скорости осаждения пленки). Показателем правильности выбора длительности этого цикла служит независимость цикловой скорости осаждения пленки от его длительности.

4. Время цикла продувки инертным газом после напуска второго реагента выбирается из условия полного удаления из зоны подложки избыточного количества второго реагента и продуктов реакции осаждения. Показателем правильности выбора длительности этого цикла служит одинаковость толщины пленки в каждом цикле осаждения (постоянство цикловой скорости осаждения от цикла к циклу).

В справедливости указанного алгоритма можно убедиться на примере осаждения пленки алюминия на окисленную кремниевую пластину с подслоем нитрида титана в плазмоактивированном (РЕ)

на стадии подачи второго реагента процессе ALD (PE ALD) из газовой системы ТМА/H_2 plasma при температуре 250°С и давлении 1 торр (LP PE ALD Al (TMA-Ar {Ar} H_2 plasma) процесс) [26].

На рис. 9, а показана циклограмма подачи в реактор реагентов и его продувки аргоном: цикл подачи ТМА варьировался в диапазоне 0,5–5,0 секунд; цикл воздействия водородной плазмой изменялся в диапазоне 2,0–30 с, а циклы продувки реактора аргоном после напуска каждого реагента составляли по 15 с.

На рис. 9, б показана зависимость цикловой скорости осаждения пленки V_d от длительности цикла подачи ТМА в реактор при времени воздействия водородной плазмы 10 секунд и 15-секундных циклах продувки реактора аргоном. Видно, что при времени цикла подачи ТМА более 3 с цикловая скорость переходит в режим постоянства и становится равной 0,15 нм/цикл. Это подтверждает зависимость характеристик процесса ALD от самоограничивающейся хемосорбции молекул ТМА на поверхности подложки.

На рис. 9, в приведена зависимость цикловой скорости осаждения пленки алюминия от длительности цикла воздействия водородной плазмой при 5-секундном цикле подачи ТМА и 15-секундных циклах продувки реактора аргоном. Зависимость показывает, что цикловая скорость осаждения становится постоянной и равной 0,15 нм/цикл при времени цикла воздействия водородной плазмой более 5 секунд.

Выбранные значения циклов подачи реагентов: ТМА – 5 с, водородной плазмы – 10 с и циклов продувки реактора аргоном по 15 секунд позволили осаждать одинаковую толщину пленки алюминия, равную 0,15 нм, в каждом цикле осаждения (рис. 9, г). При этом 50-нанометровая пленка алюминия имела неравномерность по толщине по поверхности пластины менее 0,3% и конформно покрывала субмикронный топологический рельеф с аспектным отношением, равным 5.

Аналогичные зависимости цикловой скорости показывает осаждение пленки Al_2O_3 на кремниевую подложку в радикально активированном (RE) на стадии подачи второго реагента процессе ALD (RE ALD) из газовой системы ТМА/ozone при температуре 300°С и давлении 1 торр (LP RE ALD Al_2O_3 (TMA-Ar {Ar} O_3) процесс) [27]. При оптимальном выборе циклов подачи реагентов: ТМА – 0,4 с, озона – 2,5 с и циклов продувки реактора аргоном по 3 секунды, была получена цикловая скорость осаждения пленки Al_2O_3 0,08 нм/цикл.

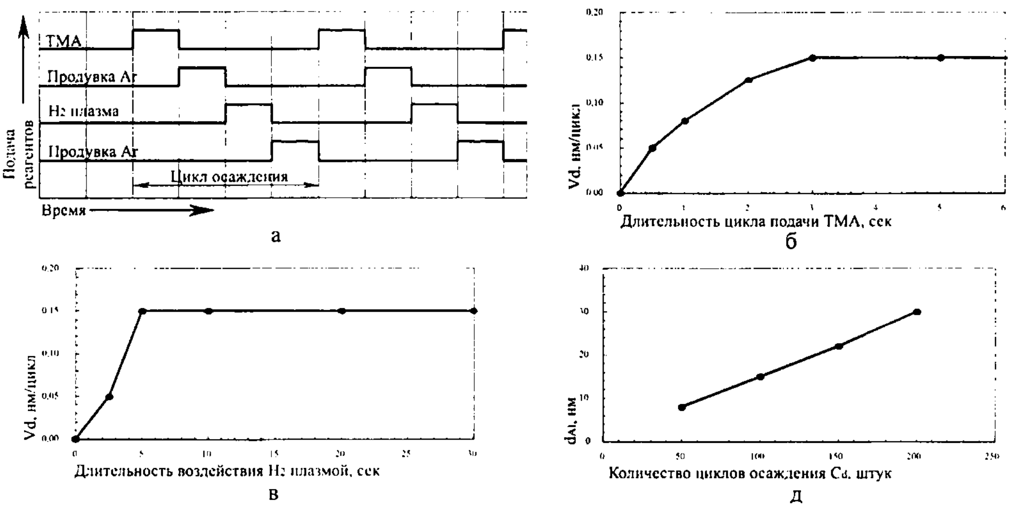


Рис. 9. Зависимости параметров процесса ALD пленки алюминия из газовой системы TMA/H_2 plasma при температуре 250°С и давлении 1 торр: *а* — циклограмма подачи в реактор реагентов и его продувки аргоном; *б* — зависимость цикловой скорости осаждения пленки V_d от длительности цикла подачи ТМА в реактор при времени воздействия водородной плазмы 10 с и 15-секундных циклах продувки реактора аргоном; *в* — зависимость цикловой скорости осаждения пленки алюминия от длительности цикла воздействия водородной плазмой при 5-секундном цикле подачи ТМА и 15-секундных циклах продувки реактора аргоном; *г* — зависимость толщины осаждаемой пленки алюминия d_{Al} от количества циклов осаждения c_d при циклах подачи реагентов ТМА – 5 с, водородной плазмы 10 с и циклов продувки реактора аргоном по 15 с

Благодаря тому что самоостанавливающиеся реакции осаждения в процессах ALD управляются адсорбционной способностью поверхности подложки по отношению к хемосорбирующему реагенту, небольшие вариации (отклонения) операционных параметров таких как потоки реагентов, давление и температура, не оказывают влияния на технологические характеристики осаждаемых пленок. Поэтому процессам ALD присущи исключительно высокие значения равномерности осаждения пленок по толщине и конформности покрытия топологического рельефа.

Осаждаемые в процессах ALD металлические, полупроводниковые и диэлектрические пленки характеризуются низкими механическими напряжениями и отсутствием пор. Кроме того, в реакторах ALD легко реализуется последовательное осаждение нескольких пленок разных материалов с точным контролем их соотношения по толщине [25]. В табл. 8 приведены сравнительные характеристики

процессов физического осаждения из газовой фазы (PVD), процессов CVD с непрерывной подачей реагентов и процессов ALD [10].

В качестве основного недостатка процессов ALD следует отметить низкие скорости осаждения, что ограничивает их промышленное применение осаждением пленок толщиной до 50 нм. Однако по мере повышения степени интеграции ИМС, а следовательно, уменьшения размеров элементов, толщин функциональных слоев и увеличения аспектного отношения топологического рельефа роль процессов ALD в КМОП планарной технологии производства микросхем будет возрастать. Не подлежит сомнению, что процессы ALD будут вне конкуренции для изготовления ИМС и других микроэлектронных устройств по трехмерной нанотехнологии.

Таблица 8

Сравнительные характеристики процессов физического осаждения из газовой фазы (ФОГФ - PVD), процессов химического осаждения из газовой фазы (ХОГФ – CVD) с непрерывной подачей реагентов и процессов атомно-слоевого осаждения (АСО – ALD)

Характеристика процесса	ФОГФ (PVD)	ХОГФ (CVD)	АСО (ALD)
Типичная скорость осаждения V_d, нм/мин	100 - 1000	10 - 100	0,1 - 10
Типичные толщины, осаждаемых пленок d, нм	20 -1500	10 - 1300	1,0 - 50
Типичная равномерность скорости осаждения (нанесения) R, %	>95	>97,5	>99
Точность контроля толщины пленки при осаждении (нанесении) по времени, нм	±5,0	±1,0	±0,2
Степень конформности покрытия рельефа α_c, % (аспектное отношение рельефа AR)	50 AR = 10	90 AR = 10	100 AR = 60

Таблица 8 (окончание)

Характеристика процесса	**ФОГФ (PVD)**	**ХОГФ (CVD)**	**АСО (ALD)**
Источники привносимой дефектности на подложку	Физическое распыление	Газофазные реакции	Газофазные реакции и физическое распыление отсутствуют
Степень влияния процессных (операционных) параметров (ПП) на технологические характеристики (ТХ)	Очень сильное влияние вакуумных ПП на ТХ	Сильное влияние вариаций ПП на ТХ	Очень слабое влияние ПП на ТХ Меньше 1 % изменения ТХ при 10% вариациях ПП
Степень вакуума	Остаточное давление меньше 10^{-6} торр	Остаточное давление в диапазоне $(1{,}0 - 10^{-3})$ торр	Остаточное давление в диапазоне $(1{,}0 - 10^{-3})$ торр
Топологические нормы, при которых обеспечивается качественное покрытие контактных отверстий	больше 100 нм	90 – 65 нм	Не ограничены (меньше 22 нм)

ГЛАВА 7

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СЛОИ ИМС, ОСАЖДАЕМЫЕ В ПРОЦЕССАХ ХОГФ

Процессы химического осаждения из газовой фазы можно использовать для получения следующих функциональных слоев ИМС.

1. Эпитаксиальных монокристаллических пленок кремния (Si), германия (Ge) и гетероструктур кремний – германий ($Si_{1-x}Ge_x$).

2. Пленок поликремния (Si^*) нелегированного и легированного, аморфного кремния (Si^a), аморфного гидрогенизированного (содержащего водород) кремния (Si^{aH}) и поликремния с полусферическими зернами (hemispherical grains) (Si^{HSG}).

3. Пленок оксида кремния(SiO_2), пленок силикатных стекол нелегированных (undoped silicate glass – USG), легированных фосфором (фосфоросиликатное стекло – ФСС) (phosphorosilicate glass – PSG), легированных бором (боросиликатное стекло – БСС) (borosilicate glass – BSG), легированных бором и фосфором (борофосфоросиликатное стекло – БФСС) (borophosphorosilicate glass – BPSG).

4. Пленок нитрида кремния (Si_3N_4 и Si_xN_y), гидрогенизированного нитрида кремния ($Si_XN_YH_Z$) и оксинитрида кремния ($Si_xO_yN_z$).

5. Пленок диэлектриков с низкой диэлектрической постоянной (low *k* dielectrics).

6. Пленок диэлектриков с высокой диэлектрической постоянной (high *k* dielectrics).

7. Пленок вольфрама (W), его силицидов (WSi_x), нитридов (WN_x) и карбидов (WC_x).

8. Пленок титана (Ti), его силицидов ($TiSi_2$) и нитридов (TiN).

9. Пленок тантала (Ta) и его нитридов (TaN).

10. Пленок алюминия (Al) и его сплавов.

11. Пленок меди (Cu).

12. Пленок кремнийорганических фоторезистов для глубокого ультрафиолета (DUV photoresists).

7.1. Эпитаксиальные монокристаллические пленки кремния (Si), германия (Ge) и гетероструктуры кремний – германий ($Si_{1-x}Ge_x$)

Термин "эпитаксия" применяют к процессам выращивания тонких монокристаллических слоев (пленок) на монокристаллических подложках. Материал подложки в процессе выращивания играет роль затравочного кристалла. Эпитаксиальный процесс отличается от процессов выращивания монокристаллов, например, методом Чохральского тем, что рост кристалла происходит при температуре ниже температуры плавления. Обычно эпитаксиальное выращивание пленок основано на процессах ХОГФ, за исключением молекулярно-лучевой эпитаксии, где используется процесс вакуумной конденсации [3].

Если материал выращиваемой пленки и подложки идентичен, например кремний выращивается на кремнии, то процесс называется автоэпитаксиальным или гомоэпитаксиальным. Если же материал слоя и материал подложки различаются, например пленка $Si_{1-x}Ge_x$ выращивается на кремнии, то процесс называется гетероэпитаксиальным, а сама пленка – гетероструктурой. Однако при гетероэпитаксии кристаллическая структура пленки и подложки должна быть сходной для обеспечения роста монокристаллического слоя [3].

Первоначальным импульсом к развитию процессов ХОГФ эпитаксиальных пленок кремния и германия послужила необходимость улучшения характеристик биполярных кремниевых и германиевых транзисторов. Впоследствии кремниевые эпитаксиальные структуры (монокристаллическая кремниевая подложка с одним или несколькими эпитаксиальными слоями, отличающимися типом проводимости и удельным сопротивлением (степенью легирования)) оказались незаменимыми для производства высококачественных микропроцессоров и устройств памяти по КМОП технологии. Эпитаксиальные структуры позволяют получать [28, 29]:

— изменение профиля легирования в микроструктурах ИМС и полупроводниковых приборов в гораздо более широких пределах и с большей крутизной, чем это возможно при использовании диффузии и ионной имплантации;

— более равномерное распределение легирующих примесей в слоях, чем это обеспечивается диффузией и ионной имплантацией;

— эпитаксиальные пленки с более высоким качеством материала по чистоте, чем исходные подложки (например, эпитаксиальные слои кремния обычно не содержат кислород и углерод, чего нельзя сказать о монокристаллическом кремнии, выращенном из расплава);

— транзисторы и транзисторные структуры ИМС с улучшенными функциональными характеристиками при одновременном уменьшении количества операций, необходимых для их создания на пластине.

Опыт осаждения эпитаксиальных слоев кремния и германия показывает, что при применении сильно легированных подложек, особенно бором, фосфором и мышьяком, наблюдается повышение концентрации соответствующей примеси в осажденном слое и размытие перехода между подложкой и эпитаксиальным слоем. Процесс перехода примесей из сильно легированных подложек в осаждаемый эпитаксиальный слой получил название автолегирования. Существует три возможных механизма автолегирования:

1) твердофазная диффузия примеси из подложки в осаждаемый эпитаксиальный слой;

2) перенос примеси с обратной стороны подложки в осаждаемый эпитаксиальный слой через газовую фазу;

3) перенос примеси от наружной стороны подложки в осаждаемый эпитаксиальный слой через газовую фазу.

Способы уменьшения автолегирования очевидны: снижение температуры осаждения и выбор легирующей примеси с минимальным коэффициентом диффузии и низким давлением паров [29].

Для осаждения эпитаксиальных пленок кремния, германия и гетероструктур кремний – германий обычно используются высокотемпературные ($T > 700°C$) термоактивированные хлоридные (с применением хлорсодержащих соединений кремния и германия) и гидридные (с применением водородосодержащих соединений кремния и германия) процессы ХОГФ, реализуемые в трубчатых, колпаковых и планарных реакторах атмосферного и пониженного давления.

При ХОГФ эпитаксиальных пленок кремния применяются следующие реагенты: тетрахлорид кремния ($SiCl_4$), трихлорсилан ($SiHCl_3$), дихлорсилан (SiH_2Cl_2) и силан (SiH_4); а при ХОГФ эпитаксиальных пленок германия – тетрахлорид германия ($GeCl_4$) и герман (GeH_4) [3].

Суммарные реакции ХОГФ эпитаксиальных пленок кремния и германия из газовых систем $SiCl_4/H_2$, $GeCl_4/H_2$, SiH_4/H_2 и GeH_4/H_2 имеют вид [29]:

$$SiCl_4\,(g) + 2H_2\,(g) \overset{1200°C}{=} Si\,(s) + 4HCl\,(g), \qquad (7.1)$$

$$GeCl_4\,(g) + 2H_2\,(g) \overset{800^\circ C}{=} Ge\,(s) + 4HCl\,(g), \quad (7.2)$$

$$SiH_4\,(g) \overset{1050^\circ C}{=} Si\,(s) + 2H_2\,(g), \quad (7.3)$$

$$GeH_4\,(g) \overset{700^\circ C}{=} Ge\,(s) + 2H_2\,(g). \quad (7.4)$$

Однако для более полного понимания механизма эпитаксиального осаждения должны быть рассмотрены реакции с образованием промежуточных продуктов, которые на примере осаждения слоев монокремния по реакции (7.1) выглядят следующим образом:

$$SiCl_4\,(g) + H_2\,(g) \leftrightarrows SiHCl_3\,(g) + HCl\,(g), \quad (7.1,\ а)$$

$$SiHCl_3\,(g) + H_2\,(g) \leftrightarrows SiH_2Cl_2\,(g) + HCl\,(g), \quad (7.1,\ б)$$

$$SiH_2Cl_2\,(g) \leftrightarrows SiCl_2\,(g) + H_2\,(g), \quad (7.1,\ в)$$

$$SiHCl_3\,(g) \leftrightarrows SiCl_2\,(g) + HCl\,(g), \quad (7.1,\ г)$$

$$SiCl_2\,(g) + H_2\,(g) \leftrightarrows Si\,(s) + 2HCl\,(g). \quad (7.1,\ д)$$

Соединения $SiHCl_3$ и $SiHCl_2$ являются промежуточными в суммарной реакции (7.1), и, следовательно, при использовании этих соединений в качестве исходных процесс эпитаксиального осаждения (наращивания) начнется с реакций (7.1, б), (7.1, в) или (7.1, г). Таким образом, процесс эпитаксиального осаждения слоев кремния с применением исходного реагента $SiCl_4$ имеет самую высокую энергию активации 1,6–1,7 эВ, которая понижается в ряду $SiHCl_3$ 0,8–1,0 эВ и $SiHCl_2$ 0,3–0,6 эВ [3].

Все реакции (7.1,а)–(7.1,е) являются обратимыми, и, следовательно, при соответствующих условиях скорость осаждения (роста) может стать отрицательной, т.е. начнется процесс травления. Для реакции (7.1) травление наблюдается при $T < 850^\circ C$ и при $T > 1380^\circ C$ [3].

В диапазоне температур, в котором наблюдается осаждение эпитаксиальных пленок кремния из газовых систем SiH_4/H_2, SiH_2Cl_2/H_2, $SiHCl_3/H_2$ и $SiCl_4/H_2$, хорошо прослеживается область перехода скорости осаждения из кинетической области, ограниченной стадией химической реакции, в диффузионную область, ограниченную массопереносом реагентов и продуктов реакций (см. рис. 7). Для системы SiH_4/H_2 этот переход происходит при $T > 900^\circ C$, для системы

SiH_2Cl_2/H_2 – при $T > 950°C$, для системы $SiHCl_3/H_2$ – при $T > 990°C$ и для системы $SiCl_4/H_2$ – при $T > 1080°C$ [3].

Преимуществами гидридных процессов эпитаксии слоев кремния и германия по сравнению с хлоридными процессами являются сравнительно низкие температуры осаждения и отсутствие химического воздействия хлорсодержащих соединений на подложку и растущий слой. Это позволяет уменьшить автолегирование осаждаемых слоев, получать более резкие концентрационные профили подложка – слой, улучшить качество эпитаксиальных слоев кремния и германия при гетероэпитаксии на диэлектрические и инородные полупроводниковые подложки, например: $Si\text{-}Al_2O_3$ (кремний на сапфире – КНС) и Ge-AsGa, снизить искажения топологического рельефа слоев при осаждении на подложки со скрытым слоем.

Однако моносилан и герман имеют более высокую стоимость по сравнению с тетрахлоридами кремния и германия, а также гидридные процессы более чувствительны к содержанию следов влаги и кислорода в реакторах и газовых системах [29].

Для легирования эпитаксиальных слоев кремния и германия в гидридных процессах осаждения обычно используются гидриды легирующих примесей: диборан (B_2H_6), фосфин (PH_3) и арсин (AsH_3); а в хлоридных процессах осаждения – хлориды легирующих примесей: трихлорид бора (BCl_3), трихлорид фосфора (PCl_3) и трихлорид мышьяка ($AsCl_3$). Легирование происходит согласно реакциям типа [3]:

$$2PH_3 = 2P\,(s) + 3H_2\,(g). \qquad (7.2)$$

Перед ХОГФ эпитаксиальных слоев кремниевую подложку подвергают жидкостной обработке, заключающейся в стравливании естественного окисла в растворе плавиковой кислоты, промывке деионизованной водой и сушке на центрифуге в азотной атмосфере. А непосредственно перед осаждением эпитаксиального слоя в реакторе ХОГФ проводится газофазное травление кремниевой подложки безводным хлористым водородом (HCl) при $T = 1200°C$:

$$2HCl\,(g) + Si\,(s) = SiCl_2\,(g) + 2H_2\,(g), \qquad (7.3)$$

$$4HCl\,(g) + Si\,(s) = SiCl_4\,(g) + 2H_2\,(g); \qquad (7.4)$$

или ее обработка (восстановление) водородом при $T=1200°C$:

$$SiO_2\,(s) + 2H_2\,(g) = Si\,(s) + 2H_2O\,(g) \qquad (7.5)$$

в целях получения атомарно чистой поверхности, свободной от естественного окисла [3].

Внедрение эпитаксиальных слоев $Si_{1-x}Ge_x$ в активные приборные структуры считается сегодня эффективным путем улучшения характеристик микроэлектронных приборов [11, 30–32]. В конце 1990-х годов на рынке появились сверхвысокочастотные (>50 ГГц) биполярные транзисторы с $Si_{1-x}Ge_x$ гетеропереходом (heterojunction bipolar transistors – HBTs) [30]. Параллельно развивалось второе поколение приборов: полевые транзисторы с управляющим $Si_{1-x}Ge_x$ гетеропереходом (heterojunction field effect transistors – HFETs), и одновременно гетеропереходы внедрялись в БиКМОП (BiCMOS) технологию. В настоящее время фокус внимания переносится на изготовление КМОП (CMOS) приборов с $Si_{1-x}Ge_x$ гетеропереходами в целях улучшения характеристик *p*-канальных МОП (pMOS) транзисторов и уменьшения влияния короткоканальных эффектов (short channel effects – SCE) в КМОП технологии [11]. Тем более что технологическое подобие осаждения эпитаксиальных слоев Si и $Si_{1-x}Ge_x$ превращает гетероструктуры в относительно недорогой выбор для получения высококачественных КМОП ИМС [17].

Рассогласование размеров кристаллических решеток между кремнием и германием на 4,2% используется для получения напряженных (strained) слоев:

— растянутого (находящегося под растягивающим механическим напряжением) слоя монокремния (Si under tension) с улучшенной по сравнению обычным кремнием эффективной подвижностью электронов;

— сжатого (находящегося под сжимающим механическим напряжением) монокристаллического слоя $Si_{1-x}Ge_x$ ($Si_{1-x}Ge_x$ under compression) с улучшенной по сравнению обычным кремнием эффективной подвижностью дырок.

Напряженные монокристаллические слои можно получить с помощью ХОГФ, только меньше критической толщины, так как далее произойдет релаксация (снятие) напряжения за счет дислокаций. Критическая толщина уменьшается с увеличением рассогласования кристаллических решеток между напряженным слоем и подложкой. Напряженный слой, в котором произошла релаксация, называется релаксированным (relaxed) слоем [31].

Так как размер кристаллической решетки германия больше, чем кремния, то растянутые слои монокремния могут быть получены с

помощью ХОГФ Si на релаксированные слои $Si_{1-x}Ge_x$, выступающие в качестве виртуальной подложки (virtual substrate – VS). Для того чтобы получить сжатый слой $Si_{1-x}Ge_x$, его надо осадить либо на обычный (ненапряженный) монокремний, либо на релаксированный слой $Si_{1-x}Ge_x$ с меньшим содержанием германия в сплаве (например, слой $Si_{0,7}Ge_{0,3}$ на виртуальную подложку $Si_{0,85}Ge_{0,15}$).

Модификация электронной зонной структуры и уменьшенная в горизонтальной плоскости эффективная масса увеличивают в 5–10 раз эффективную подвижность дырок в сжатых слоях $Si_{1-x}Ge_x$ по сравнению с обычным монокремнием. Увеличение в 2–4 раза эффективной подвижности электронов в растянутых слоях монокремния по сравнению с обычными эпитаксиальными слоями достигается уменьшением рассеяния и эффективной массы электронов в горизонтальной плоскости [30, 31].

Изготовление полевых МОП транзисторов на растянутых слоях Si и сжатых слоях $Si_{1-x}Ge_x$ повышает быстродействие и качество КМОП ИМС без высоких затрат, связанных с уменьшением топологических размеров. Более того, увеличенная подвижность носителей в напряженных слоях Si и $Si_{1-x}Ge_x$ компенсирует уменьшение подвижности носителей в каналах обычных кремниевых полевых МОП транзисторов при уменьшении толщины подзатворного диэлектрика [31].

ХОГФ эпитаксиальных напряженных слоев Si и $Si_{0,7}Ge_{0,3}$ и эпитаксиального релаксированного слоя $Si_{0,85}Ge_{0,15}$ проводилось на оборудовании CLR SW DSC RP 2PPSR RAD CW (см. табл. 4) фирмы "Applied Materials". Релаксированный слой $Si_{0,85}Ge_{0,15}$ толщиной 1 мкм осаждался при температуре 850°C в процессе SA HT CVD $Si_{0,85}Ge_{0,15}$ ($SiH_4/GeH_4/H_2$) (см. табл. 1), а напряженный легированный фосфором слой $Si_{0,7}Ge_{0,3}$ толщиной 0,2 мкм осаждался при 700°C в процессе SA HT CVD $Si_{0,7}Ge_{0,3}$[P] ($SiH_4/GeH_4/PH_3/H_2$) [31].

При уменьшении топологических норм совершенство МОП транзисторов ограничивается паразитным последовательным сопротивлением исток – сток (S/D series resistance). Снижение влияния коротко канальных эффектов требует мелких (с малой глубиной залегания) *p-n*-переходов исток – сток, тогда как для уменьшения величины паразитного последовательного сопротивления необходимо увеличивать уровень легирования *p-n* переходов исток – сток. Максимальный уровень легирования, достигаемый ионной им-

плантацией в области расширения исток – сток под затвор (S/D extension – SDE) *p*-канальных МОП транзисторов ограничивается растворимостью в твердой фазе бора в кремнии. Однако для поддержания постоянства SDE сопротивления при уменьшении глубины *p-n*-перехода необходимо превысить предел растворимости бора в кремнии [32].

Наиболее перспективным вариантом является замена имплантации в SDE область изотропным травлением кремния в ней газообразным HCl с последующим ХОГФ гетероструктуры $Si_{1-x}Ge_x$, легированной бором в процессе осаждения. Полученные по такому варианту *p-n*-переходы позволяют:

— получать концентрацию бора в гетероструктуре выше предела его растворимости в кремнии;

— получать контролируемую и сколь угодно малую глубину их залегания;

— получать совершенно резкий профиль переходов.

— увеличить в них подвижность дырок (holes) по сравнению с кремнием и, тем самым, уменьшить паразитное последовательное сопротивление исток – сток.

Селективное осаждение легированной бором гетероструктуры $Si_{0,7}Ge_{0,3}$ проводилось на оборудовании SCH SW DSC RP HTR RAP RAD CW (см. табл. 4) фирмы ASM при температуре 650°C в процессе SA HT SEL CVD $Si_{0,7}Ge_{0,3}$[B] ($SiH_2Cl_2/GeH_4/B_2H_6/H_2/HCl$) (см. табл. 1) [32]. Добавка HCl в газовую смесь и соответствующий выбор процессных параметров позволяют селективно осаждать гетероструктуру только на участках монокремния, вскрытых в маске из окисла или нитрида кремния.

В работе [11] селективное осаждение легированной бором гетероструктуры $Si_{0,68}Ge_{0,32}$ проводилось на том же оборудовании при температуре 750°C в процессе SA HT SEL CVD $Si_{0,68}Ge_{0,32}$[B] ($SiH_2Cl_2/GeH_4/B_2H_6/H_2/HCl$) (см. табл. 1).

7.2. Пленки нелегированного и легированного поликремния и аморфного кремния

Поликремний – весьма распространенный материал в технологиях полупроводниковых приборов и интегральных схем. В производстве ИМС легированные поликремниевые пленки (Si*[X], где X = B, P, As, Sb и т.д.) используются в качестве: затворов полевых транзисто-

8. Заказ № 1870.

ров, эмиттеров биполярных транзисторов, контактов к мелкозалегающим диффузионным областям в различных самосовмещенных биполярных транзисторах, обкладок конденсаторов и межсоединений. В субмикронной КМОП технологии в качестве затворов полевых транзисторов используется структура, называемая “полицид” и состоящая из последовательности слоев поликремния и силицида тугоплавкого металла. Пленки нелегированного поликремния (Si*) применяются:

— в качестве нагрузочных сопротивлений в статических ОЗУ (оперативных запоминающих устройствах) (SRAM);

— в качестве вспомогательных (не функциональных) слоев в кремниевых ИМС;

— для различных целей в структурах микроэлектромеханики (MEMS).

Пленки аморфного (Si^{a}) и гидрогенизированного (содержащего водород) аморфного (Si^{aH}) кремния являются основой производства солнечных батарей и различных фотоэлектрических приборов, а пленки поликремния с полусферическими зернами (hemispherical grains) (Si^{HSG}), позволяющие значительно увеличивать площадь поверхности, используются при формировании конденсаторов с высокой емкостью в ОЗУ.

Такая широкая область применения поликремниевых пленок, хотя их удельное сопротивление больше, чем у металлических слоев, связана:

— с высокой температурной стабильностью, которая делает их совместимыми с последующими высокотемпературными процессами;

— с высококачественной границей раздела с двуокисью кремния;

— с высокой химической чистотой.

Поликремниевые пленки обычно осаждаются:

— в оборудовании типа MCH BW DSC RP (2–4)HTR(VTR) RES HW (см. табл. 4) с горизонтальными или вертикальными трубчатыми реакторами пониженного давления с горячей стенкой и групповой обработкой пластин;

— в оборудовании типа CLR SW RP DSC (2–4)PPSR RES CW, CLR SW RP DSC (2–4)PPSR RES CW PE и SCH BW RP DSC BJR RES CW PER с реакторами планарного и колпакового типа пониженного давления с холодной стенкой и поштучной обработкой пластин с использованием плазменной активации процесса и реагента;

— в оборудовании типа SCH CW RP DSC HDPR RES CW PE с реакторами, генерирующими плазму высокой плотности, понижен-

ного давления с холодной стенкой и поштучной обработкой пластин с использованием плазменной активации процесса.

Условия процесса и свойства пленок поликремния сильно зависят от типа используемого реактора. Для осаждения пленок поликремния и их легирования в процессе осаждения используются такие же газовые реагенты, что и для осаждения и легирования слоев монокремния (см. раздел 7.1).

В реакторах с групповой обработкой обычно реализуются следующие процессы ХОГФ нелегированных и легированных пленок поликремния: HT LP CVD Si* (SiH_4/H_2), HT LP CVD Si*[P] ($SiH_4/H_2/PH_3–H_2$), HT LP CVD Si*[B] ($SiH_4/H_2/B_2H_6–H_2$) (см. табл. 1). Такие процессы ХОГФ осуществляются при температурах T = 550–680°C, давлениях p = 0,1–0,3 торр и имеют типичные скорости осаждения V_d = 1,0–5,0 нм/мин [8].

В реакторах с поштучной обработкой обычно проводятся следующие процессы ХОГФ нелегированных и легированных пленок поликремния: HT SA CVD Si* (SiH_4/H_2), HT SA CVD Si*[P] ($SiH_4/H_2/PH_3–H_2$), HT SA CVD Si*[B] ($SiH_4/H_2/B_2H_6–H_2$). Для таких процессов характерны скорости осаждения V_d = 50–150 нм/мин при T = 580–680°C и p = 20–200 торр [8].

Процесс HT SA CVD Si* (SiH_4/H_2) в реакторе с поштучной обработкой происходит в кинетической области, т.е. контролируется стадией поверхностной реакции, поэтому температура осаждения является доминирующим фактором. Энергия активации (E_{act}) этого процесса при T = 660°C составляет 2,0 эВ по сравнению с E_{act} = 1,6 эВ для процесса HT LP CVD Si* (SiH_4/H_2) в трубчатом реакторе с групповой обработкой при такой же температуре.

Увеличение рабочего давления в процессе HT SA CVD Si* (SiH_4/H_2) не только повышает скорость осаждения, но и понижает температуру перехода из кинетической области в диффузионную область: при p = 80 торр температура перехода составляет 800°C, а при p = 120 торр – 740°C [8]. Увеличение потока SiH_4 или уменьшение потока H_2 повышает парциальное давление SiH_4, а следовательно, и скорость осаждения.

Удельное сопротивление легированных пленок поликремния зависит как от концентрации и вида легирующих примесей, так и от структуры пленок Основной контроль концентрации легирующей примеси в поликремниевой пленке связан с контролем ее потока (Q) в процессе осаждения. Чем больше поток, тем выше концентрация легирующей примеси и, соответственно, меньше удельное сопротивление Si* пленок.

Так, например, для легированных фосфором пленок поликремния, осаждаемых в процессе HT SA CVD Si*[P] ($SiH_4/H_2/PH_3$[1% в H_2]) при $T = 660°C$, $Q(SiH_4) = 500$ см^3/мин и $Q(H_2) = 9{,}5$ л/мин, удельное сопротивление уменьшается с 5 мОм·см при $Q(PH_3) = 25$ см^3/мин до 2 мОм·см при $Q(PH_3) = 150$ см^3/мин.

Отжиг в течение 30 мин при $T = 850°C$ в воздухе также уменьшает удельное сопротивление легированных пленок поликремния за счет перевода атомов легирующей примеси в электрически активное состояние. Скорость осаждения пленок поликремния легированных фосфором и мышьяком уменьшается с увеличением потоков PH_3 и AsH_3, тогда как скорость осаждения пленок Si*[B] повышается с увеличением потока B_2H_6.

Поликремний, как это следует из его названия, имеет поликристаллическую структуру, т.е. состоит из множества мелких кристаллов или зерен. Размер этих зерен и их ориентация называются текстурой, которая также оказывает сильное влияние на электрические свойства Si* пленок.

В зависимости от процессных условий могут быть осаждены также пленки аморфного кремния (Si^a). Будет ли осажденная пленка кремния поликристаллической или аморфной, зависит от соотношения между скоростями поверхностной диффузии и поверхностной химической реакции осаждаемых атомов кремния. Увеличение скорости поверхностной диффузии при низкой скорости осаждения и высокой температуре благоприятствует процессам зародышеобразования и кристаллизации, формируя поликристаллическую пленку тогда как уменьшение скорости поверхностной диффузии при высокой скорости осаждения и низкой температуре способствует осаждению аморфных кремниевых пленок.

Температура перехода от аморфной к поликристаллической кремниевой пленки зависит от скорости осаждения (V_d) и концентрации легирующей примеси. Повышение концентрации легирующей примеси обычно понижает температуру перехода от аморфной к поликристаллической кремниевой пленки. Для HT SA CVD Si* (SiH_4/H_2) процесса температура перехода составляет 675°C.

Степень конформности покрытия ступеньки α_c (см. формулу (2.3)) является очень важным параметром поликремниевых пленок и используется при формировании контактов разрядных шин и электродов канавочных конденсаторов. Покрытие ступеньки зависит от процессных параметров, таких как вид газовых реагентов,

температура, давление и т.д. Для легированных фосфором пленок поликремния, осаждаемых в процессе HT SA CVD Si*[P] ($SiH_4/H_2/PH_3$[1% в H_2]) в реакторе с поштучной обработкой при $T = 660$°C, $Q(SiH_4) = 500$ см^3/мин, $Q(H_2) = 9{,}5$ л/мин и $Q(PH_3) = 25$ см^3/мин, $\alpha_c \geq 90\%$ [8].

Основное требование к пленкам поликремния при формировании плавающих затворов – возможность выращивания на его поверхности слоев оксида кремния с высокими пробивными напряжениями и низкими токами утечки, так как это определяет время хранения заряда на плавающем затворе.

Для этих целей, как правило, используют легированные в процессе роста аморфные пленки, далее подвергнутые рекристаллизации при более высоких температурах. Эти слои имеют по сравнению с осажденными поликристаллическими пленками более совершенную структуру и гладкие поверхности, что обеспечивает более совершенную границу раздела поликремний – оксид кремния.

Поверхностное сопротивление поликремния может быть изменено на несколько порядков величины с помощью ионной имплантации. Это позволяет использовать этот материал для создания высокоомных резисторов в статических ОЗУ вместо транзисторов, работающих в режиме обеднения (со встроенным каналом) и играющих роль нагрузки. Выбор высоких значений сопротивлений обусловлен необходимостью уменьшения рассеиваемой мощности в элементе в статическом режиме.

Резисторы создают либо в том же слое поликремния, который используется для формирования затворов, либо во втором уровне поликремния, при этом для экономии площади элемента резистор располагают над активной площадью элемента. При таком варианте площадь ячейки статических ОЗУ может быть уменьшена вдвое по сравнению с площадью, расходуемой в случае ячейки с традиционной транзисторной нагрузкой. При относительно высоких напряжениях поликремниевые резисторы приобретают нелинейные характеристики. Хорошая линейность сохраняется при низких напряжениях, при этом желательно иметь мелкозернистую структуру [33].

Однако, чем меньше зерно, тем круче зависимость сопротивления от дозы легирования и, следовательно, больше разбросы по величине сопротивления. Одной из основных проблем является сильная температурная зависимость сопротивления поликремниевых резисторов. Для решения этой проблемы в качестве резисторов использу-

ются слои полуизолирующего поликремния, осажденные в процессе LP PE CVD Si* (SiH_4-H_2/N_2O), в которых изменение удельного сопротивления с рабочей температурой уменьшается при увеличении дозы легирования и температуры отжига.

7.3. Пленки диоксида кремния, нелегированных и легированных силикатных стекол

Оксид (двуокись) кремния (SiO_2), а также легированные и нелегированные силикатные стекла на его основе являются наиболее используемыми материалами в технологиях кремниевых ИМС благодаря своим уникальным свойствам, включающим:

— высокую механическую прочность;

— хорошую адгезию к подслоям;

— высокие значения электрического сопротивления и напряжения пробоя;

— образование уникальной по электрическим характеристикам границы раздела с монокристаллическим кремнием;

— непроницаемость для щелочных ионов;

— высокие значения химической, радиационной, фотонной и термической стабильности.

Слои SiO_2 формируются либо высокотемпературным окислением в атмосфере кислорода или кислородосодержащих газов и паров, либо в высокотемпературных процессах ХОГФ LP HT CVD SiO_2 (SiH_2Cl_2/N_2O) и LP HT CVD SiO_2 (TEOS) (см. табл. 1). Суммарные реакции ХОГФ слоев SiO_2 в этих процессах имеют вид [8]:

$$SiH_2Cl_2\,(g) + 2N_2O\,(g) \overset{900°C}{=} SiO_2\,(s) + 2N_2\,(g) + 2HCl\,(g), \qquad (7.6)$$

$$Si(OC_2H_5)_4\,(v) \overset{700°C}{=} SiO_2\,(s) + H_2O\,(v) + 2C_2H_4\,(g). \qquad (7.7)$$

Пленки SiO_2 имеют плотность в диапазоне 2,20–2,30 г/см^3, состоят из тетраэдров SiO_4, и хотя в целом обладают аморфным строением, однако в расположении тетраэдров наблюдается ближний порядок симметрии [3, 28].

Пленки нелегированных силикатных стекол (USG) или низкотемпературных окислов кремния (low temperature oxide – LTO) осаждаются в низкотемпературных процессах ХОГФ типа LP LT CVD LTO (SiH_4/O_2) (см. уравнение (6.22)), SA RE CVD USG (TEOS/O_3):

$$Si(OC_2H_5)_4\,(v) + 8O_3\,(g) \overset{400°C}{=} SiO_2\,(s) + 10H_2O\,(v) + 8CO_2\,(g), \quad (7.8)$$

LP PE CVD USG (TEOS/O_2)

$$Si(OC_2H_5)_4\,(v) + 12O_2\,(g) \overset{400°C}{=} SiO_2\,(s) + 10H_2O\,(v) + 8CO_2\,(g), \quad (7.9)$$

LP HDP CVD USG ($SiH_4/O_2/Ar$)

и имеют плотность в диапазоне 2,00–2,20 г/см^3. Для них характерно аморфное строение с полностью хаотическим расположением тетраэдров SiO_4 и включение в их состав от 0,5 до 4,0 % силанольных (Si-OH) и гидридных (Si-H) связей [3].

В настоящее время пленки SiO_2 и USG обычно осаждаются:

— в оборудовании типа SCH BW CNT AP CR RAD HW (см. табл. 4) с конвейерным реактором атмосферного давления с горячей стенкой и непрерывной обработкой пластин;

— в оборудовании типа MCH BW DSC RP (2–4)HTR RES HW и SCH BW DSC RP VTR RES HW PE с горизонтальными или вертикальными трубчатыми реакторами пониженного давления с горячей стенкой и групповой обработкой пластин с использованием плазменной активации процесса;

— в оборудовании типа CLR SW RP DSC (2–4)PPSR RES CW, CLR SW RP DSC (2–4)PPSR RES CW PE и SCH BW RP DSC BJR RES CW PER с реакторами планарного и колпакового типа пониженного давления с холодной стенкой и поштучной обработкой пластин с использованием плазменной активации процесса и реагента;

— в оборудовании типа SCH CW RP DSC HDPR RES CW PE с реакторами, генерирующими плазму высокой плотности, пониженного давления с холодной стенкой и поштучной обработкой пластин с использованием плазменной активации процесса

Отжиг при температурах 800–900°С приводит к уплотнению пленок USG или LTO. При этом уменьшается толщина пленки, возрастает ее плотность, происходит выделение водорода из ее состава и наблюдается некоторое упорядоченность тетраэдров SiO_4. После отжига свойства пленок USG становятся близкими к свойствам высокотемпературных и термических пленок SiO_2.

В плазмоактивированных процессах ХОГФ (PE CVD) благодаря ионной бомбардировке поверхности осаждаются пленки USG с высокой (до 2,3 г/см^3) плотностью, характерной для пленок терми-

ческой двуокиси кремния, но из-за физического распыления обычно образуется дефицит кислорода и насыщение пленок водородом, т.е. пленки имеют состав $SiO_x[H]$ (где $x < 2$) [3].

С помощью контроля операционных параметров можно получать пленки SiO_2 и USG с различными химическими, механическими и электрическими свойствами, включая плотность и состав пленки, скорость ее травления, конформность покрытия ступенек топологического рельефа, чувствительность к материалу подложки, механическое напряжение и диэлектрическую прочность, которые могут использоваться в качестве:

— слоев композитных подзатворных диэлектриков;

— диэлектриков между транзисторной частью и первым слоем металлизации (premetal dielectric – PMD);

— диэлектриков между слоями металлизации (межслойных диэлектриков) (intermetal dielectric – IMD или interlevel dielectric – ILD);

— щелевой изоляции (shallow trench isolation – STI);

— пассивирующих слоев;

— вспомогательных удаляемых слоев.

В качестве подзатворного диэлектрика в настоящее время используется в основном оксид кремния, сформированный термическим окислением кремния в среде O_2, H_2O, N_2O, NO. Однако с уменьшением толщины подзатворного диэлектрика на основе оксида кремния по мере повышения степени интеграции ИМС одной из проблем становится уменьшение переходного слоя на границе Si-SiO_2, толщина которого зависит от длительности высокотемпературного 1050–1200°С процесса окисления. Для решения этой проблемы в работе [34] использовался композитный (трехслойный) подзатворный диэлектрик суммарной толщиной 6 нм, который формировался в следующей последовательности процессов: термическим окислением кремния на 1 нм, ХОГФ пленки SiO_2 по реакции (7.7) толщиной 4 нм и термическим окислением полученной структуры на 1 нм.

Процесс ХОГФ по реакции (7.6) позволяет получать высококачественные пленки SiO_2, но с низкими скоростями осаждения, а высокая температура ограничивает его применение только в композитных подзатворных диэлектриках и PMD. Осаждение пленки SiO_2 по реакции (7.7) имеет более высокие скорости осаждения, которые вместе с равномерностью сильно зависят от температуры. Оптимальный температурный диапазон осаждения составляет

680–730°C с энергией активации 40 ккал/моль. При $T > 730$°C начинается обеднение TEOS из-за сдвига контролирующей (лимитирующей) процесс осаждения стадии [8].

Легирующие примеси могут быть добавлены в пленки SiO_2 и USG непосредственно в процессах ХОГФ, для того чтобы сформировать дву- и трехкомпонентные силикатные стекла с уникальными свойствами:

– легированные фосфором фосфоросиликатные стекла (ФСС) (phosphorosilicate glass – PSG);

– легированные бором боросиликатные стекла (БСС) (borosilicate glass – BSG);

– легированные бором и фосфором борофосфоросиликатные стекла (БФСС) (borophosphorosilicate glass – BPSG).

Поэтому, кроме обычного применения в производстве ИМС в качестве изоляторов, легированные силикатные стекла могут также использоваться как геттеры, диффузионные источники, маски при диффузии, имплантации и травлении, диффузионные барьерные слои и вспомогательные слои.

В процессах ХОГФ пленок SiO_2 и USG на основе силана легирующие примеси вводятся добавлением в газовую фазу гидридных газов PH_3 и/или B_2H_6 и проведением параллельных реакций для формирования слоев BSG, PSG или BPSG:

$$4PH_3\,(g) + 5O_2\,(g) \overset{400°C}{=} 2P_2O_5\,(s) + 6H_2\,(g), \quad (7.10)$$

$$2B_2H_6\,(g) + 3O_2\,(g) \overset{400°C}{=} 2B_2O_3\,(s) + 6H_2\,(g). \quad (7.11)$$

В процессах ХОГФ пленок SiO_2 и USG на основе ТЭОС (TEOS), которые обладают большей конформностью покрытия топологического рельефа, чем процессы на основе силана, в качестве легирующих добавок используются органические соединения бора и фосфора TEB, TMB, TEPO, TMP и т.п. (см. табл. 3), заменяющие опасные и нестабильные гидриды PH_3 и B_2H_6. Например, для TEPO суммарная реакция имеет вид

$$2PO(OC_2H_5)_3\,(v) + 18O_2\,(g) \overset{400°C}{=} P_2O_5\,(s) + 15H_2O\,(v) + 12CO_2\,(g). \quad (7.12)$$

В отличие от процессов ХОГФ на основе силана в процессах осаждения на основе ТЭОС добавка легирующих примесей изменяет механизм реакций, а, следовательно, и свойства пленок. Например, процесс ХОГФ пленок USG при $T = 350–550°C$ и $p = 100–350$ торр характеризуется резкой температурной зависимостью скорости осаждения с энергией активации –24,1 ккал/моль и слабой зависимостью скорости осаждения от давления, что указывает на кинетическую область процесса осаждения, тогда как скорость процесса ХОГФ пленок BPSG (5% B и 5% P) при таких же условиях слабо зависит от температуры и сильно от давления, что соответствует диффузионной области процесса осаждения с плохим покрытием топологического рельефа [8].

Хотя пленки USG имеют много общих свойств с пленками термического окисла, но они обладают также специфическими особенностями, которые расширяют их сферу применения. Превосходное покрытие топологического рельефа и высокие скорости осаждения при низких (<450°C) температурах, которые выдерживает алюминиевая металлизация, делают их незаменимыми при формировании межслойной изоляции (IMD) в ИМС. Даже при осаждении диэлектрика между транзисторами и первым слоем металлизации (PMD) требуется снижение термического бюджета, чтобы уменьшить диффузию легирующих примесей при повышении степени интеграции ИМС.

При ХОГФ пленок USG из газовой системы на основе ТЭОС можно добиться 100%-ной степени конформности осаждения, т.е. 100%-ной равномерности скорости осаждения на всех участках топологического рельефа, благодаря тому что процесс осаждения проходит в кинетической области. Поэтому совершенство заполнения зазоров не зависит от их аспектного отношения (AR). С другой стороны, если боковые стенки зазора имеют отрицательный наклон, то при его заполнении образуются пустоты (voids).

Как уже отмечалось выше, свойства ХОГФ SiO_2 пленок могут управляться процессными параметрами. В табл. 9 показано влияние процессных (операционных, режимных) параметров на технологические характеристики пленок USG, полученных в процессе SA RE CVD USG ($TEOS/O_3$) [8]. Поэтому свойства ХОГФ пленок окиси кремния могут быть оптимизированы для различных применений, включая:

— конформное заполнение высокоаспектного топологического рельефа с возможностью его глобальной планаризации;

— формирование барьерных от влаги слоев USG в процессах LP PE CVD USG (TEOS/O_2);

— формирование вспомогательных (впоследствии удаляемых) пленок LTO с высокими скоростями жидкостного и плазменного травления;

— формирование пристеночных окислов (спейсеров – spacers) в конформных процессах осаждения;

— формирование жестких (неорганических) масок с контролем критических размеров;

— антиотражающие покрытия (anti reflective coating – ARC) для глубокого ультрафиолета (deep ultraviolet – DUV) с максимальной равномерностью по толщине;

— формирование компенсирующих механические напряжения слоев в структурах с нитридом кремния;

— формирование щелевой изоляции (shallow trench isolation – STI) благодаря превосходному заполнению рельефа, низкому загрязнению металлами и совместимости с процессами химико-механической планаризации (chemical mechanical planarization – CMP).

Несмотря на все преимущества, ХОГФ окислы кремния также имеют недостатки:

— низкую плотность и высокие скорости травления для низкотемпературных пленок;

— высокие уровни примесей (водорода и углерода) для пленок, осажденных в плазмоактивированных процессах (PE CVD).

Более того, процессы осаждения SA LT CVD USG (TEOS/O_3) обладают поверхностной чувствительностью, т.е. изменяют свойства осаждаемых пленок как функцию материала подложки (подслоя). Это происходит благодаря тому, что указанные процессы контролируются (лимитируются) поверхностной химической реакцией (проходят в кинетической области), и поверхностная чувствительность может быть снижена уменьшением отношения O_3/TEOS или давления. К сожалению, такие изменения процессных параметров ведут к ухудшению заполнения зазоров. Но, с другой стороны, поверхностная чувствительность позволяет получать селективное осаждение пленок USG и добиваться самопланаризации при формировании щелевой изоляции из-за разности в скоростях осаждения и плотности пленок, осаждаемых на участках подложки из нитрида кремния и монокремния.

Таблица 9

Влияние процессных параметров на технологические характеристики пленок нелегированного стекла (USG), полученных в процессе химического осаждения из газовой фазы SA RE CVD USG (TEOS/O_3)

Операционные параметры	Скорость осаждения, V_d	Скорость травления в стандартном травителе, V_{et}	Усадочная деформация толщины пленки, δh_s	Степень конформности покрытия рельефа, α_c
Рабочее давление, p ↑	Нет эффекта	↓	↓	↑
Поток TEOS, Q(TEOS) ↑	↑	↑↑	↑↑	↓
Поток озона, $Q(O_3)$ ↑	↓↓	↓↓	↓↓	↓↓
Концентрация озона, $n(O_3)$ ↑	↓↓	↓↓	↓↓	↓↓
Температура подложки, T_s ↑	↓	↓↓	↓↓	↑

Примечание: ↑ — увеличение параметра, характеристики;
↑↑ — сильное увеличение характеристики;
↓ — уменьшение характеристики;
↓↓ — сильное уменьшение характеристики.

Борофосфоросиликатное стекло (БФСС) (borophosphorosilicate glass – BPSG) – это тройное силикатное стекло (B_2O_3-P_2O_5-SiO_2 или $SiO_2[B_2O_3;P_2O_5]$), которое может быть получено в процессе осаждения добавкой бора и фосфора как легирующих примесей. Главным преимуществом внедрения добавок является изменение поверхностного натяжения пленки. Как результат БФСС пленки становятся вязкими при повышенных температурах, и, следуя силам поверхностного натяжения, происходит скругление острых углов, сглаживается поверхностный рельеф и достигается заполнение зазоров без пустот (voids).

Процесс растекания пленок БФСС проводится либо в диффузионных печах, либо в установках быстрого термического отжига (БТО) (rapid thermal annealing – RTA) при температурах свыше 700°C

в зависимости от концентрации легирующих добавок, плотности пленки и условий отжига (время, атмосфера). Более низкие температуры растекания могут быть получены при более высоких концентрациях легирующих добавок и в атмосфере водяного пара. Однако увеличение концентрации фосфора более 5 весовых % не повышает больше растекающую способность пленок БФСС, тогда как избыток бора приводит к высокой гигроскопичности и нестабильности пленок. После отжига пленки БФСС с общей концентрацией легирующих добавок больше 11 весовых % или с концентрацией бора больше 6 весовых % имеют тенденцию к образованию кристаллов BPO_4 на поверхности.

Так как процесс осаждения пленок БФСС SA LT CVD BPSG ($TEOS/TEPO/TMB/O_3$) протекает в диффузионной области, он обеспечивает меньшую степень конформности осаждения, чем процесс SA LT CVD USG ($TEOS/O_3$), протекающий в кинетической области. Поэтому при заполнении зазоров после осаждения пленки БФСС остаются пустоты в виде длинных щелей, которые в процессе последующего отжига за счет растекания пленки уменьшаются в размерах, принимают круглую форму и при достаточном растекании исчезают [8]. Аналогично пленкам USG пленки БФСС уплотняются при отжиге.

Так как заполнение зазоров топологического рельефа ИМС с помощью пленок БФСС требует последующего отжига, то эти пленки применяются только при формировании слоев PMD (premetal dielectric) из-за температурных ограничений алюминиевой металлизации. Изменение концентрации легирующих добавок изменяет физико-химические свойства пленок БФСС.

Например, скорость травления в разбавленном (0,49%) растворе плавиковой кислоты (dilute HF – DHF – H_2O : HF(49%) = 100 : 1) пленок БФСС, содержащих 5 весовых % фосфора, меняется от 110 до 170 нм/мин при повышении концентрации бора в них от 3 до 5 весовых %, а скорость травления пленок БФСС, содержащих 5 весовых % бора, меняется от 90 нм/мин до 170 нм/мин при увеличении концентрации фосфора в них от 3 до 5 весовых % [8].

Благодаря концентрации фосфора пленки БФСС могут использоваться как геттеры щелочных ионов подобно пленкам ФСС (PSG), а также для снижения механических напряжений в многослойных диэлектриках. Однако основной проблемой в применении пленок БФСС является диффузия из них легирующих добавок, осо-

бенно фосфора, в подслои поликремния и монокремния, которая увеличивается с повышением концентрации бора в них.

Боросиликатное стекло (БСС) (borosilicate glass – BSG) и фосфоросиликатное стекло (ФСС) (phosphorosilicate glass – PSG) – это двойные силикатные стекла (B_2O_3-SiO_2 или $SiO_2[B_2O_3]$) и (P_2O_5-SiO_2 или $SiO_2[P_2O_5]$) с уникальными свойствами. Из-за тенденции к диффузионному выходу легирующих добавок при нагревании обе пленки могут служить источниками легирующих примесей в процессе диффузии. Это позволяет проводить равномерное легирование внутри зазоров с высоким аспектным отношением, так как процессы ХОГФ обеспечивают конформное осаждение пленок БСС и ФСС на топологический рельеф.

Сверхмелкие профили легирования могут быть достигнуты с помощью быстрых термических процессов (БТП) (rapid thermal processes – RTP). По этой же причине диффузионный барьер требуется для предотвращения диффузии легирующих примесей в поликремний, если пленки БСС или ФСС используются в составе PMD диэлектрика [12].

Другой важной характеристикой пленок ФСС является их гетерирующая способность к щелочным ионам, которая делает эти пленки подходящими для использования в качестве пассивирующих слоев. Так как способность равномерно покрывать топологический рельеф у пленок ФСС ниже чем у пленок USG, то степень конформности их осаждения становится критической при уменьшении размеров ИМС. Для того чтобы заполнить зазоры без пустот пленками ФСС, стенки зазоров делают немного наклонными и, таким образом, компенсируют пониженную степень конформности осаждения.

Увеличение температуры осаждения T_d и понижение концентрации фосфора увеличивает способность пленок ФСС заполнять зазоры. Последующий отжиг при $T > 1000°C$ и $p = 1–25$ атм вызывает растекание пленок ФСС благодаря изменению вязкости, но редко используется из-за ограничений термического бюджета [8].

Подобно пленкам БФСС скорости травления пленок БСС и ФСС зависят от уровня легирования и условий осаждения. Они могут быть оптимизированы для одновременного получения высокой селективности жидкостного травления к термическому окислу и высокой селективности плазменного травления к монокремнию. Поэтому пленки ФСС и БСС могут использоваться в качестве жестких масок для глубинного травления монокремния и в качестве вспомогатель-

ных (удаляемых) слоев [3].

Пленки ФСС и БСС становятся сильно гигроскопичными при высоких концентрациях легирующих примесей. Обычно концентрации бора в пленках БСС выше 6 весовых % и фосфора в пленках ФСС выше 8 весовых % способствуют образованию борной и фосфорной кислот и ведут к нестабильности пленок [6]. Плотности пленок ФСС и БСС могут быть повышены использованием:

— высоких температур осаждения;

— плазмоактивированных процессов ХОГФ (PE CVD);

— последующих уплотняющих отжигов.

В настоящее время на материалы к межслойной изоляции (ILD) предъявляются следующие требования [12]:

— общая электрическая изоляция;

— возможность проводить планаризацию при низких (<400°С) температурах;

— адекватное сдерживание образования бугорков (hillocks);

— отсутствие пустот при заполнении канавок между металлическими линиями;

— небольшие механические напряжения;

— низкий уровень загрязнений и дисперсных включений.

Двуокись кремния, а также ФСС являются основными материалами межслойной изоляции (ILD) для ИМС с топологическими размерами >0,18 мкм. В микросхемах большей степени интеграции из-за увеличения сопротивления проводников (за счет уменьшения ширины) для сохранения быстродействия (время задержки сигнала $\tau = RC$) необходимы диэлектрики с более низкой по сравнению с SiO_2 диэлектрической постоянной (dielectric constant *k*), так называемые low *k* диэлектрики [8], чтобы уменьшить емкость.

7.4. Пленки нитрида и оксинитрида кремния

Нитрид кремния (Si_3N_4) наряду с диоксидом кремния является одним из основополагающих материалов в производстве ИМС. В современных технологиях пленки нитрида кремния применяются в качестве:

— защитных пассивирующих слоев на поверхности кристаллов ИМС;

— барьерных слоев, предотвращающих диффузию примесей из легированных силикатных стекол и диффузию атомов кислорода из пленок оксидов кремния;

— масок при селективном термическом окислении кремния и формировании LOCOS изоляции;

— стопорных слоев при травлении контактных окон в PMD;

— стопорных слоев при химико-механической планаризации узла щелевой изоляции (STI);

— слоев боковой (пристеночной) локальной изоляции (спейсеров) при формировании затворного узла МОП транзисторов;

— слоев диэлектриков при формировании конденсаторов с большой емкостью в динамических оперативных запоминающих устройствах (ДОЗУ).

Применение нитрида кремния для получения пассивирующих слоев и масок для диффузии и окисления связано с тем, что этот материал образует великолепный барьер влаге, ионам щелочных металлов, атомам кислорода, фосфора и бора, препятствует формированию механических повреждений на поверхности кристаллов ИМС и обладает прекрасными изоляционными свойствами. В связи с этим не требуется использования дорогих металлокерамических корпусов при изготовлении ИМС, а можно ограничиться упаковкой в более дешевые пластиковые корпуса.

С точки зрения защиты от механических повреждений желательно делать пассивирующие слои как можно толще. Однако с увеличением толщины пленки Si_3N_4 повышаются механические напряжения, как в ней, так и в других слоях ИМС, что увеличивает вероятность ее растрескивания и сказывается на качестве ниже лежащего алюминиевого слоя. Поэтому толщина пассивирующего слоя нитрида кремния обычно выбирается в диапазоне от 0,7 до 2 мкм, а максимальная температура его осаждения ограничена 450°C из-за наличия алюминиевой металлизации.

Из-за высокой диэлектрической постоянной $k(Si_3N_4)$ = 6–9 против $k(SiO_2)$ = 3,7–4,1 нитрид кремния менее привлекателен в качестве предметалльного и межслойного диэлектриков (PMD и ILD), так как более высокая емкость изоляции увеличит время задержки сигнала, а, следовательно, уменьшит быстродействие ИМС. Но, с другой стороны, это же свойство пленок Si_3N_4 делает их перспективными для емкостных и подзатворных диэлектриков при уменьшении топологических размеров ИМС.

Разница в молекулярной структуре и химическом составе по сравнению со слоями двуокиси кремния обеспечивает пленкам нитрида кремния следующие физико-химические свойства:

— скорость травления в буферном травителе (BHF – $NH_4F : HF$ = 6 : 1) 1,0–1,5 нм/мин против 90 нм/мин для пленок SiO_2, полученных влажным окислением;

— плотность 2,5–3,1 г/см^3 против 2,0–2,3 г/см^3 для пленок SiO_2;

— коэффициент термического расширения $4 \cdot 10^{-6}$ К$^{-1}$ против $5{,}6 \cdot 10^{-7}$ К$^{-1}$ для пленок SiO_2.

Поэтому пленки Si_3N_4 могут быть использованы как твердые маски при травлении слоев SiO_2 и глубинном травлении монокремния, а также в качестве стопорных слоев при химико-механической планаризации (CMP) слоев двуокиси кремния в процессе формирования щелевой изоляции.

Из-за большого различия в коэффициентах термического расширения между нитридом кремния и кремнием, пленки Si_3N_4 обычно осаждаются на кремний с подслоем из тонкого буферного окисла кремния, называемого подстилочным окислом (pad oxide), чтобы препятствовать возникновению дефектов, индуцированных механическими напряжениями на границе раздела, при повышенных температурах.

Нитрид кремния – это аморфный материал, подобный пленкам двуокиси кремния, который может быть получен как в процессах термического выращивания (нитридизации – nitridization), так и в процессах ХОГФ. Рост слоев Si_3N_4 на кремнии проводится в диффузионных печах при температурах больше 1000°С в атмосфере азота (N_2) или аммиака (NH_3). Однако непроницаемость растущей пленки Si_3N_4 для подвода к поверхности кремния реагентов ограничивает толщину получаемых таким образом слоев нитрида кремния значением 5 нм [8].

Пленки нитрида кремния могут быть осаждены в следующих процессах ХОГФ:

1) AP HT CVD Si_3N_4 (SiH_4-H_2/NH_3);
2) LP HT CVD Si_3N_4 ($SiCl_2H_2$-H_2/NH_3);
3) LP PE CVD Si_3N_4 (SiH_4-H_2/NH_3);
4) LP PE CVD Si_3N_4 (SiH_4-H_2/N_2);
5) LP HDP CVD Si_3N_4 (SiH_4-H_2/NH_3-Ar).

Высокотемпературный процесс 1, протекающий при атмосферном давлении в диапазоне температур 700–900°С и реализуемый в оборудовании типа SCH BW CNT AP CR RAD HW по суммарной реакции (6.1), характеризуется сильной зависимостью скорости осаж-

9. Заказ № 1870.

дения пленок нитрида кремния от температуры (меньше 1 нм/мин при $T = 700$°C и 100–200 нм/мин при $T = 900$°C) и высокой плотностью привносимых частиц, что ограничивает его применение в технологии сверхбольших ИМС.

Высокотемпературный процесс 2, протекающий при низком давлении в диапазоне температур 700–800°C и реализуемый в оборудовании типа MCH BW DSC RP (2–4)HTR (VTR) RES HW по суммарной реакции:

$$3SiH_2Cl_2\,(g) + 4NH_3\,(g) = Si_3N_4\,(s) + 6H_2\,(g) + 6HCl\,(g), \qquad (7.13)$$

позволяет осаждать плотные стехиометрические пленки Si_3N_4 с низким содержанием водорода и хлора со скоростями 1,5–2,0 нм/мин и конформным покрытием топологического рельефа.

Однако толстые (больше 50 нм) пленки нитрида кремния не могут быть осаждены в этом процессе не только из-за низких скоростей осаждения, но из-за высоких растягивающих механических напряжений, вызывающих растрескивание пленок. Кроме того, высокие температуры осаждения ограничивают применение этого процесса ХОГФ пленок Si_3N_4 транзисторной частью маршрута изготовления ИМС (FEOL). Так как процесс LP HT CVD Si_3N_4 ($SiCl_2H_2$-H_2/NH_3) реализуется в горизонтальных и вертикальных реакторах трубчатого типа, то процесс осаждения пленок нитрида кремния происходит на обе стороны пластин, и иногда требуется дополнительная операция удаления пленки Si_3N_4 с обратной стороны пластины.

Низкотемпературные плазмоактивированные процессы 3 и 4, протекающие при низком давлении в диапазоне температур 200–480°C и реализуемые в оборудовании типа CLR SW DSC RP (2–4)PPSR RES CW PE по суммарным реакциям:

$$SiH_4\,(g) + NH_3\,(g) \rightarrow Si_xN_yH_z\,(s) + H_2\,(g), \qquad (7.14)$$

$$SiH_4\,(g) + N_2\,(g) \rightarrow Si_xN_yH_z\,(s) + H_2\,(g), \qquad (7.15)$$

позволяют осаждать содержащие от 10 до 30% водорода пленки $Si_xN_yH_z$ со скоростями 10–30 нм/мин. Свойства пленок нитрида кремния, полученных в плазмоактивированных процессах ХОГФ, могут регулироваться с помощью процессных параметров: отношения SiH_4/NH_3, температуры осаждения, уровня ВЧ мощности и

т.д. Хорошее покрытие топологического рельефа в плазмоактивированных процессах ХОГФ может быть достигнуто подачей внешнего постоянного электрического смещения на подложкодержатель или реализацией одновременно процессов осаждения и травления добавкой аргона в газовую смесь в системах с плазмой высокой плотности (HDP) типа SCH SW DSC RP HDPR CW HDP, реализующих процесс 5.

Высокая энергия бомбардирующих растущие пленки нитрида кремния частиц плазмы вызывает сжимающее механическое напряжение в пленках, величина которого может управляться с помощью ВЧ мощности в целях минимизации растрескивания пленок. В плазмоактивированных процессах ХОГФ образуются слои нитрида кремния не стехиометрического состава, которые содержат водород и обогащены кремнием. Обогащение кремнием приводит к низкой плотности пленок нитрида кремния и их высоким скоростям травления в стандартных жидкостных травителях (см. табл. 7).

Концентрация водорода в пленках нитрида кремния, полученных в плазмоактивированных процессах ХОГФ, зависит от условий осаждения и особенно от температуры. Например, пленки нитрида кремния, осажденные в процессе 3, при $T = 400°C$ содержат 25 ат. % H, при $T = 480°C$ – 16 ат. % H, при $T = 550°C$ – 13 ат. % H [8].

Содержание водорода в пленке нитрида кремния является критичным, поскольку способствует уменьшению срока службы и деградации характеристик КМОП ИМС. Было обнаружено, что водород способен диффундировать из пассивационного слоя к границе раздела Si – подзатворный окисел, оседать и создавать там ловушки для носителей заряда, уменьшая их время жизни. Однако, чтобы водороду попасть в подзатворный окисел, ему сначала необходимо перейти из связанного состояния (Si-H или N-H) в нитридной пленке в свободное состояние. И так как энергия связи Si-H много меньше энергии связи N-H, то отношение Si-H/N-H гораздо существенней с точки зрения деградации устройства, чем собственно само содержание водорода в осажденной пленке [35].

Водород может также оказывать влияние на миграцию механических напряжений из слоя нитрида кремния. Высокий уровень механических напряжений соответствует большому содержанию водорода в пленке [8]. Кроме того, водород в нитридной пленке может химически реагировать с атомами алюминия при повышенных температурах с образованием пустот в алюминиевой металлизации [4].

Добиться меньших значений механического напряжения и концентрации водорода (за счет уменьшения Si-H связей) в пленках нитрида кремния можно, не только повышая температуру осаждения, но, увеличивая ионную бомбардировку поверхности в процессе осаждения с помощью добавки низкочастотной составляющей в плазменный процесс. Низкое содержание Si-H связей помимо того, что замедляет деградацию устройств, делает возможным прохождение УФ излучения через такие нитридные пленки, которые находят применение в стираемых программируемых постоянных запоминающих устройствах (EPROM).

Пленки нитрида кремния, осажденные в плазмоактивированных процессах, в основном используются как диффузионные барьеры, стопорные слои при химико-механической планаризации и травлении пленок оксида кремния и в качестве слоев финишной пассивации кристаллов ИМС. Также они могут быть использованы при формировании самосовмещенных контактов (self alignment contacts – SAC) и спейсеров (spacers) с минимальным загрязнением металлами [8].

Уникальной способностью плазмоактивированных процессов ХОГФ является возможность вариации состава (композиции) осаждаемых пленок от нитрида кремния до оксида кремния путем изменения потока закиси азота (N_2O), добавляемого к газовой смеси SiH_4/NH_3. Результирующие пленки называются оксинитридом кремния (ОНК) (oxynitride silicon – ONS) и имеют состав SiO_xN_y. Кроме того, пленки ОНК могут быть получены в результате реакции

$$SiH_4\,(g) + N_2O\,(g) + He\,(g) \xrightarrow{\text{ВЧ плазма}} SiO_xN_y\,(s) + He\,(g), \qquad (7.16)$$

в газовую среду которой добавляется гелий для повышения стабильности плазмы разряда и равномерности осаждения пленок [8]. Такие пленки обладают улучшенной стабильностью, уменьшенным содержанием водорода и низкими механическими напряжениями по сравнению с плазмохимическими пленками нитрида кремния (PE CVD $Si_xN_yH_z$).

Пленки оксинитрида кремния обычно используются в составе межслойных диэлектриков (ILD) и в слоях финишной пассивации. Двухслойные системы из пленок SiO_xN_y и $Si_xN_yH_z$ применяются для планаризации межслоевых соединений, используя разную скорость

полировки двух материалов. Хорошие свойства границы раздела Si – SiO_xN_y делают возможным непосредственное осаждение пленки ОНК на монокремний в качестве подзатворного диэлектрика благодаря его сопротивлению к проникновению диффузионных примесей и низкой концентрации ловушек электронов.

При формировании щелевой изоляции (STI) пленка ОНК также используется как вставка, позволяющая расширить процессное окно, а также как диффузионный барьер к атомам кислорода, стойкий к воздействию растворов плавиковой и фосфорной кислот [8]. Так как пленки ОНК пропускают ультрафиолетовое излучение, они также используются в стираемых программируемых постоянных запоминающих устройствах (EPROM).

В последнее время пленки ОНК стали широко использоваться в качестве неорганических диэлектрических антиотражающих покрытий (АОП) (antireflective coating – ARC) для повышения разрешающей способности фотолитографии (особенно фотолитографии в глубоком ($\lambda <$ 300 нм) ультрафиолете – ГУФ фотолитографии – DUV photolithography) при формировании фоторезистивных масок (ФРМ) на слоях поликремнии и металлизации. Основное назначение антиотражающих покрытий, которые должны быть конформными и однородными по толщине на всей площади пластины – обеспечить минимальное отражение света от подслоя (подложки) в процессе экспонирования фоторезистивных масок для улучшения разрешения и устранений искажений передаваемого топологического рисунка.

Коэффициент преломления пленок SiO_xN_y, содержащий действительную часть *n* и мнимую часть ψ, легко регулируется в широкой области значений с помощью изменения состава (композиции). Для ГУФ фотолитографии (λ = 248 нм, λ = 193 нм и λ = 157 нм) антиотражающие пленки ОНК толщиной 30–50 нм, которые из-за стойкости к ГУФ обеспечивают точный контроль критических размеров (CD) и легко устраняют отражение от поверхности любого материала, начинают вытеснять органические антиотражающие покрытия толщиной более 200 нм, наносимые из растворов с помощью центрифуги.

Это связано с тем, что в антиотражающих покрытиях на основе пленок ОНК отражение от подслоя устраняется сдвигом фазы отраженного излучения относительно падающего излучения, тогда как в органических АОП – с помощью абсорбции отраженного излучения, которое может вызывать деградацию органических материалов. Кроме того, органические АОП всегда удаляются сразу после использования в установках плазменного удаления фоторезистов, а

АОП на основе пленок ОНК обычно остаются на пластине и используются как жесткие маски или стопорные слои в процессах травления и химико-механической планаризации [8].

7.5. Пленки диэлектриков с низкой диэлектрической постоянной (low k dielectrics)

Диэлектрическая постоянная материала, обозначаемая как k в зарубежной технической литературе и как ε в отечественной технической литературе, также называется относительной диэлектрической проницаемостью материала (относительно вакуума с диэлектрической проницаемостью или электрической постоянной $\varepsilon_0 = 8{,}85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м, для которого $k = 1$).

Диэлектрические материалы, имеющие диэлектрическую постоянную в диапазоне $2 \leq k < k\,(SiO_2) = 3{,}9$, называются диэлектриками с низкой диэлектрической постоянной (НДП) или low k dielectrics, а материалы с $k < 2{,}0$ называются диэлектриками с ультранизкой диэлектрической постоянной (УНДП) или ultra low k dielectrics.

Согласно [36] при использовании в качестве металлизации алюминиевых сплавов (Al-1%Si-0,5%Cu, Al-0,5%Cu) с удельным сопротивлением $\rho = 3{,}0$ мкОм·см и толщиной $t_m = 0{,}8$ мкм, а в качестве межслойного диэлектрика двуокиси кремния с диэлектрической постоянной (ДП) $k = 3{,}9$, задержка сигнала в проводящих линиях микропроцессоров ($\tau_{пл}$) становится больше задержки сигнала в транзисторах ($\tau_{тр}$) для уровня технологии (УТ) 250 нм, т.е. $\tau_{пл} > \tau_{тр}$.

Для того чтобы не ограничивать быстродействие ИМС системой металлизации по мере повышения степени интеграции, необходимо не только уменьшить емкость между слоями металлизации, но и минимизировать емкостную связь между близко расположенными линиями металлизации в одном слое, которая ведет к потере мощности и возникновению перекрестных помех (crosstalks). Поэтому для УТ меньше 250 нм в качестве межслойных диэлектриков (ILD) используются изоляционные материалы с низкой диэлектрической постоянной (НДП) по сравнению с двуокисью кремния или low k dielectrics.

В настоящее время в технологии производства ИМС используются диэлектрики с ДП в диапазоне 3,7–1,7, приведенные в табл. 10:

— на основе кремния;

— на основе углерода;

— на основе их комбинаций,

которые формируются двумя основными методами ХОГФ и нанесением из растворов с помощью центрифугирования с последующей сушкой и уплотнением в нагревательных камерах (печах). В последнем случае диэлектрики называются жидкими стеклами (SoG — spin on glass или SoD — spin on dielectrics или FOX — flowable oxides).

Таблица 10

Свойства диэлектриков с низкой диэлектрической постоянной (low *k* dielectrics)

Наименование материала	Обозначение	Химическая формула	Значение диэлектрической постоянной, *k*
Фторолегированное силикатное стекло (fluorine doped silicate glass)	FSG	$(SiO_2)_x(Si_2O_3F_2)_{1-x}$	3,0–3,5
Водородный силсесквиоксан (hydrogen silsesquioxane)	HSQ	Кремнийорганический материал	2,9–3,5
Метил силсесквиоксан (methyl silsesquioxane)	MSQ	Кремнийорганический материал	2,5–3,0
Аморфный углерод (amorphous carbon)	C^a (a-C)	C	2,7–3,2
Аморфный фторуглерод (amorphous fluorocarbon)	FC^a (a-FC)	C[F]	2,3–2,8
Алмазоподобный углерод (diamond-like carbon)	DLC	C	2,7–3,2
Алмазоподобный фторуглерод (diamond-like fluorocarbon)	FDLC	C[F]	2,3–2,8
N-парилен (N-parylene)	N-PRL	Органический полимерный материал (см. рис. 10)	2,5–2,7
F-парилен (F-parylene)	F-PRL	Органический полимерный материал (см. рис. 10)	2,2–2,3
D-парилен (D- parylene)	D-PRL	Органический полимерный материал (см. рис. 10)	2,4–2,6

Таблица 10 (окончание)

Наименование материала	**Обозначение**	**Химическая формула**	**Значение диэлектрической постоянной, *k***
Сополимер на основе N-парилена (N-parylene based copolymer)	N-PRLCP	Органический полимерный материал (см. рис. 10)	1,8–2,3
Черный алмаз (black diamond films)	BD	SiO_2-подобный материал	2,3–2,7
Черный алмаз с высокой пористостью (high porosity black diamond films)	HPBD	SiO_2-подобный материал с высокой пористостью	1,8–2,3

Составы растворов диэлектриков с НДП обычно уникальны, патентуются фирмами изготовителями и имеют высокую рыночную стоимость, а формируемые диэлектрики обладают строго определенными свойствами. Тогда как для получения диэлектриков с НДП методом ХОГФ используются обычные дешевые реагенты, а свойства осаждаемых диэлектриков можно регулировать процессными параметрами.

Диэлектрики с НДП на основе кремния имеют большие значения *k* и большую абсорбционную способность влаги по сравнению с диэлектриками с НДП на основе углерода, но обладают более высокими термической стабильностью, механической твердостью и адгезией, а также более совместимы с технологическими операциями производства ИМС, особенно с операциями химико-механической планаризации (CMP) [8].

Кроме того, фторсодержащая плазма, используемая при травлении кремнийсодержащих функциональных слоев через органические фоторезистивные маски, может применяться и для травления диэлектриков с НДП на основе кремния, тогда как кислородосодержащая плазма, необходимая для травления диэлектриков с НДП на основе углерода, приводит к потере селективности их травления относительно органических фоторезистивных масок [13, 23].

Одним из наиболее простых путей получения диэлектриков с НДП на основе кремния является легирование пленки силикатного стекла фтором в процессе осаждения в обычных процессах ХОГФ на основе силана и ТЭОС в стандартных трубчатых или планарных

реакторах. Пленки фторсиликатного стекла (ФТСС) (fluorosilicate glass – FSG) имеют молекулярную структуру $(SiO_2)_x(Si_2O_3F_2)_{1-x}$, в которой в части тетраэдров связи Si-O заменены связями Si-F.

Источником фтора могут служить следующие реагенты: хладон-14 (CF_4), хладон-116 (C_2F_6), трехфтористый азот (NF_3), четырехфтористый кремний (SiF_4) и другие соединения фтора. Наиболее предпочтительны соединения, в которых уже существуют прочные связи Si-F, чтобы уменьшить концентрацию несвязанного фтора и радикалов $CF^{\bullet}$ в пленках, приводящие к их термической нестабильности. Теоретически при большой концентрации фтора в пленках ФТСС можно получить значение $k = 3{,}0$, однако практически при этом из-за высокой летучести частиц SiF_2O пленки ФТСС становятся нестабильными при повышенных температурах. Поэтому стабильные пленки ФТСС обычно имеют $k = 3{,}5$ [8].

Другая группа диэлектриков с НДП на основе кремния представляет собой кремнийорганические материалы – силсесквиоксаны (silsesquioxanes) (см. табл. 2). Силсесквиоксаны – это силикатные материалы, имеющие одну обрывающуюся группу к атому кремния. Такой группой может быть водород (H) (водородный силсесквиоксан – hydrogen silsesquioxane – HSQ), метил (CH_3) (метил силсесквиоксан – methyl silsesquioxane – MSQ) или фенол (C_6H_5O) (фенол силсесквиоксан – phenol silsesquioxane – PSQ). В результате силикатная структура разрушается, а формируются трехмерные клеточные или лестничные структуры. Водородный силсесквиоксан (HSQ) обладает высокой пористостью и имеет минимальное значение $k = 2{,}9$ [8].

Если группа содержит углерод, то повышение его концентрации понижает значение ДП. Например, метил силсесквиоксан (MSQ) с концентрацией углерода 25 ат. % имеет $k < 2{,}5$ [8]. ХОГФ пленки MSQ осуществляется по следующей схеме. Вначале в одной камере при температуре $T = 0°C$ осуществляется реакция органосилана ($R\text{-}SiH_3$) с перекисью водорода (H_2O_2) с образованием силанольного геля ($R\text{-}Si[OH]_x$) в виде вязкой жидкости и побочных газообразных продуктов. А затем в другой камере проводится тепловая обработка силанольного геля, в процессе которой от него отщепляются гидроксильные группы и образуется пористая пленка окиси кремния и пары воды [8].

Ключевым моментом при получении пленки MSQ с НДП является режим тепловой обработки, который должен быть оптимизирован так, чтобы полностью убрать гидроксильные группы и в то же время минимизировать уплотнение пленки. Величина k пленок MSQ, получаемых с помощью ХОГФ, аналогична величине ДП пленок

MSQ, получаемых из растворов методом центрифугирования. Однако ХОГФ позволяет получать пленки MSQ с более низким содержанием углерода (8–10 ат. %) и более низкой плотностью (более высокой пористостью) по сравнению с методом центрифугирования.

Снижение содержания углерода повышает величину ДП (*k*) пленки, а повышение пористости уменьшает ее. Однако низкая концентрация углерода делает пленки MSQ более похожими на пленки двуокиси кремния, что способствует их более простой интеграции в существующие технологические процессы. Так как осаждаемый силанольный гель представляет собой вязкую жидкость, то процесс ХОГФ пленок MSQ обладает высокой заполняющей и планаризирующей способностью субмикронного топологического рельефа с высоким аспектным отношением [8].

Другим способом получения пористых SiO_2-подобных пленок диэлектриков с НДП, получивших из-за своего вида и цвета название «черный алмаз» (black diamond films – BD films), являются плазмоактивированные процессы ХОГФ LP PE CVD BD ($R\text{-}SiH_3/O_2$) и LP PE CVD BD ($R\text{-}SiH_3/N_2O$), реализуемые при комнатной температуре подложек для обеспечения предельно высокого коэффициента прилипания осаждаемых фрагментов пленок. Осаждаемые BD пленки имеют пористую структуру типа силсесквиоксанов, характеризуются значениями *k* в диапазоне 2,9–2,5 и могут подвергаться последующей тепловой обработке для удаления захваченных в процессе осаждения газообразных продуктов.

В отличие от пленок силсесквиоксанов, получаемых из смесей силана или органосиланов с перекисью водорода, BD пленки из-за высокого коэффициента прилипания плохо заполняют и планаризируют топологический рельеф. Поэтому они в основном применяются в качестве межслойных (межметалльных) диэлектриков (ILD или IMD) в дамасской технологии формирования систем металлизации. Кроме того, BD пленки осаждаются в стандартных промышленных планарных реакторах ХОГФ, не требующих специальных систем подачи реагентов, таких, как используются для подачи нестабильной перекиси водорода. Это позволяет получать низкую себестоимость процессов осаждения BD пленок [8].

Диэлектрики с НДП на основе углерода совсем не содержат в своем составе кремний и могут легко осаждаться в плазмоактивированных ХОГФ процессах (PE CVD или HDP CVD) в стандартных промышленных реакторах планарных и с плазмой высокой плотности. К таким диэлектрикам относятся пленки (см. табл. 2 и 10):

аморфных углерода (АУ – a-C) и фторуглерода (АФУ – a-FC), а также алмазоподобных углерода (АПУ – DLC – diamond-like carbon) и фторуглерода (АПФУ – FDLC – diamond-like fluorocarbon).

При ХОГФ всех этих пленок в качестве источника углерода используется метан (CH_4), к которому при осаждении фторуглеродов добавляются источники фтора: фтор (F_2), хладон-14 (CF_4), хладон-116 (C_2F_6), хладон-218 (C_3F_8) и т.д. Механизм осаждения подобен ХОГФ пленок USG в плазмоактивированных процессах на основе силана. Процессы осаждения таких пленок с использованием плазмы высокой плотности и аргона обеспечивают лучшее заполнение топологического рельефа.

Пленки АУ и АПУ имеют значение *k* в диапазоне 2,7–3,5 в зависимости от молекулярной структуры и содержания водорода. Добавка фтора понижает значение ДП пленок АФУ и АПФУ до 2,5, но подобно добавке фтора в пленки USG приводит к ухудшению термостабильности углеродных пленок [8].

Одним из перспективных типов углеродосодержащих диэлектриков с НДП являются полимеры на основе париленов (parylene-based polymers – PRL). В N-париленах (N-parylene – N-PRL) линейные цепи фенильных групп изолируются этильными группами на парапозициях (см. рис. 10). Наиболее эффективным способом осаждения таких полимерных пленок является пиролиз (термически активированный процесс ХОГФ) димера парилена, в результате которого он превращается в реактивный ди-радикал ксилилен изомер (di-radical/xylylene isomer), с последующей его конденсацией и полимеризацией на поверхности подложки в диапазоне температур ниже комнатной [8].

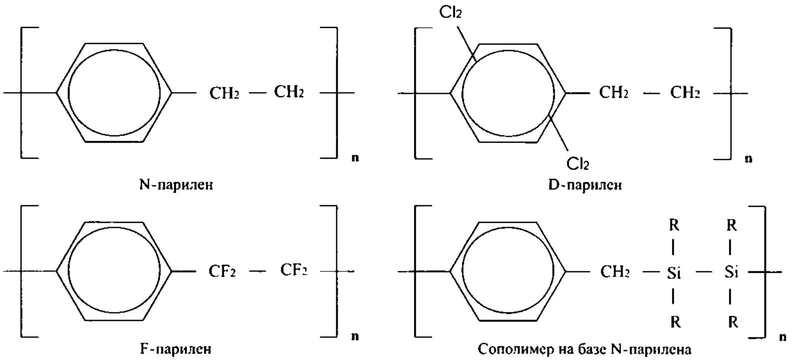


Рис. 10. Структура полимеров на основе париленов

Известно, что фенильные группы имеют случайно распределенную электронную плотность и плохо поляризуются. Следовательно, ДП полимеров на основе париленов очень низки, и для N-парилена $k = 2{,}7$ [8]. Легирование N-парилена другими электроотрицательными атомами, например фтором и хлором, т.е. превращение N-парилена соответственно в F-парилен и D-парилен (см. рис.10), уменьшает значение ДП. Для F-парилена характерны значения k от 2,5 до 2,2, но высокое содержание фтора приводит к потере термической стабильности и адгезии полимерных пленок, что ограничивает их применение для межслойных диэлектриков ИМС.

Другой подход к уменьшению ДП и улучшению других свойств N-парилена связан с его сополимеризацией (copolymerization) с подходящим со-мономером (co-monomer). Выбор со-мономера определяет свойства пленки сополимера. Подходящий со-мономер должен способствовать образованию поперечных звеньев, чтобы сформировать трехразмерную решетку полимера, которая может улучшить термическую стабильность и в то же время создавать высокую пористость, чтобы уменьшить значение ДП.

В этом отношении наиболее подходят со-мономеры, которые содержат электронно-отдающие фрагменты, такие как С=С связь. Вдобавок со-мономер может содержать силикатный фрагмент, который увеличивает твердость и адгезию пленки сополимера к другим кремнийсодержащим функциональным слоям ИМС.

Преимуществами ХОГФ процесса сополимеризации являются технологическая гибкость и низкая стоимость. Легко подобрать количество со-мономера так, чтобы нужным образом настроить объемные свойства осаждаемых пленок сополимера или селективно изменить свойства только переходных слоев в целях обеспечения хорошей адгезии. В большинстве ХОГФ процессов сополимеризации используются N-парилен димер и различные доступные и недорогие со-мономеры, содержащие С=С связи и силикатные фрагменты (см. рис. 10). Для таких пленок сополимеров типичные значения ДП лежат в диапазоне 2,0–1,8 [8].

В конечном счете не значение величины k определяет выбор диэлектрика с НДП, а легкость и стоимость его формирования и интеграции в технологические процессы производства ИМС. Логические ИМС и особенно микропроцессоры являются основными в выдвижении требований к малым временам задержки сигналов $\tau = RC$, а следовательно, низким значениям емкости (С) межслойных диэлектриков и сопротивления (R) систем металлизации. Микропроцессоры

требуют систем металлизации на основе меди не только из-за ее меньшего удельного сопротивления по сравнению с алюминием, но и для снижения себестоимости изделий за счет уменьшения количества слоев металлизации и повышения выхода годных. Это означает, что диэлектрики с НДП должны быть интегрированы с медными системами металлизации по технологической схеме дамасского процесса [36].

Типичный двойной (с двумя фотолитографиями и травлениями) дамасский процесс (dual-damascene process) формирования системы медной металлизации включает следующие основные технологические операции.

1. Осаждение пленки диэлектрика с НДП на планаризованную поверхность микроструктуры.

2. Создание маски (фотолитография топологии канавок) и травление канавок в диэлектрике с НДП под шины медной металлизации.

3. Создание маски (фотолитография топологии переходных отверстий) и травление переходных отверстий (vias) в диэлектрике с НДП под контактные медные пробки (copper plugs).

4. Осаждение барьерного слоя (барьерных слоев) на стенки канавок и переходных отверстий.

5. Осаждение тонкого зародышевого слоя (seed layer) меди.

6. Заполнение канавок и переходных отверстий слоем меди (copper fill), осаждаемым в процессах химического (electroless deposition or electroless plating) осаждения из раствора.

7. Химико-механическая планаризация (ХМП – CMP) слоя меди по поверхности диэлектрика с НДП.

8. Осаждение диэлектрических пленок с повышенной механической твердостью (из группы Si_xN_y, SiN, SiC, SiCN), выступающих в качестве поверхностного барьера (capping barrier – CAP) и твердой маски (hard mask – HM).

9. Далее повторяются операции предыдущих пунктов по числу слоев медной металлизации.

Поэтому диэлектрики с НДП должны иметь хорошую адгезию к меди, барьерным слоям, пленкам нитрида кремния и быть механически прочными, чтобы выдерживать ХМП меди. Исходя из этих требований диэлектрики с НДП на основе кремния, такие как FSG и BD, обеспечивающие значения k в диапазоне 3,7–2,5 более предпочтительны. Они травятся в известных газовых смесях, совместимы с кремнийсодержащими функциональными слоями, имеют достаточную механическую прочность и хорошую адгезию к барьерным слоям и пленкам меди [8].

Промышленное применение и получение диэлектриков с $k < 2{,}5$ требует сложного технико-экономического анализа:

— либо совершенствовать диэлектрики с НДП на основе кремния, типа BD, создавая в них большую пористость и повышая концентрацию углерода, но при этом решая проблемы уменьшения механической прочности и влагостойкости;

— либо использовать диэлектрики с НДП на основе углерода, типа сополимеров N-париленов, но при этом решая задачи с их интеграцией в существующие технологические процессы производства ИМС.

7.6. Пленки диэлектриков с высокой диэлектрической постоянной (high k dielectrics)

Диэлектрики с высокой диэлектрической постоянной (ВДП) (high *k* dielectrics) имеют значения $k > k\,(SiO_2) = 3{,}9$ и две основные области применения:

1) в качестве подзатворных диэлектриков полевых МОП транзисторов в логических ИМС;

2) в качестве диэлектриков конденсаторов в ячейках памяти запоминающих устройств (ЗУ).

Для уровня технологии (УТ) 90 нм в полевых транзисторах логических ИМС толщина подзатворного термического окисла кремния (SiO_2) уменьшается до значений 1,2–1,8 нм [17, 36, 37]. Такие малые толщины подзатворного SiO_2 приводят к возникновению следующих проблем [37].

1. Из-за эффекта прямого туннелирования через тонкий окисел резко возрастает ток утечки затвора (gate leakage current) I_g, который становится больше предельно допустимого подпорогового тока утечки ИМС I_{off}.

2. Увеличивается диффузионное проникновение бора из высоколегированных поликремниевых затворов р-МОП транзисторов в область канала, которое приводит к нежелательному сдвигу порогового напряжения этих транзисторов в положительную область.

3. Несмотря на высокое легирование поликремниевых затворов сильное электрическое поле, прикладываемое к тонкому подзатворному окислу для того, чтобы обеднить, а затем и инвертировать каналы транзисторов, также обедняет область поликремния рядом с гра-

ницей раздела Si*-SiO_2. Эта обедненная область добавляет от 0,2 до 0,5 нм к электрически эффективной толщине окисла в зависимости от уровня легирования поликремния, что приводит к нестабильной работе ИМС. Поэтому легированный поликремний в затворах должен быть заменен более проводящими материалами, такими как тугоплавкие металлы и их нитриды [38].

Основным подходом к уменьшению значения I_g является использование подзатворных диэлектриков с ВДП.

Такие диэлектрики с толщиной t_d будут электрически эквивалентны термической двуокиси кремния с толщиной t_{eqox}, определяемой по следующей формуле:

$$t_{eqox} = t_d \cdot (3{,}9/k). \qquad (7.17)$$

Полевой транзистор с подзатворным диэлектриком с ВДП толщиной t_d имеет одинаковую затворную емкость, а, следовательно, и одинаковые значения других электрических характеристик с транзистором с подзатворной термической двуокисью кремния толщиной t_{eqox}.

Так как $k > 3{,}9$, то $t_d > t_{eqox}$, поэтому ток прямого туннелирования через диэлектрик с ВДП, сильно зависящий от толщины подзатворного диэлектрика, становится значительно меньше по сравнению с током туннелирования через SiO_2. Например, используя в качестве подзатворного диэлектрика оксинитрид кремния (ОНК) с $k = 6{,}5$, физической толщиной $t_d = 2{,}5$ нм и электрически эквивалентной толщиной $t_{eqox} = 1{,}5$ нм, определяемой по формуле (7.17), можно уменьшить ток утечки затвора I_g на два порядка по сравнению с подзатворным диэлектриком из термической двуокиси кремния с физической толщиной $t_{ox} = 1{,}5$ нм [37].

Кроме обеспечения приемлемых значений тока утечки через затвор подзатворные диэлектрики с ВДП должны удовлетворять следующим требованиям [38].

1. Образовывать качественную границу раздела с монокристаллическим кремнием с низкими значениями ($<10^{11}$ см$^{-2}$) концентрации поверхностных состояний и плотности фиксированного заряда.

2. Быть совместимыми как с поликремниевыми, так и с металлическими затворами.

3. Иметь стабильную аморфную или мелкокристаллическую структуру, не изменяющуюся в результате термообработок при изготовлении ИМС.

4. Препятствовать проникновению бора из высоколегированных поликремниевых затворов p-МОП транзисторов в область канала.

5. Формироваться на производительном оборудовании в процессах, совместимых с технологическими операциями КМОП технологии и имеющих приемлемую для массового производства стоимость.

Используемые в микроэлектронике диэлектрики с ВДП приведены в табл. 11, из которых требованиям, предъявляемым к подзатворным диэлектрикам, в наибольшей степени удовлетворяют слои Al_2O_3, ZrO_2 и HfO_2, а также их комбинации (Al_2O_3/HfO_2 =x/y) и их соединения, типа алюминатов ($ZrAl_xO_y$), силикатов ($HfSi_xO_y$), алюмооксинитридов (HfAlON) и кремнийоксинитридов (HfSiON) [38-41].

Для уровней технологии (УТ) 90 и 65 нм выполнение требования 1 обычно осуществляется введением тонкого (< 0,5 нм) промежуточного слоя SiO_2, формируемого с помощью быстрого термического окисления или обработки в кислородосодержащих жидких, газовых и плазменных средах, между монокремнием и диэлектриком с ВДП [38, 39, 41].

Тонкие (<10 нм) пленки Al_2O_3, ZrO_2, HfO_2, $ZrAl_xO_y$, $HfSi_xO_y$, HfAlON и HfSiON для подзатворных диэлектриков осаждаются в следующих процессах атомно-слоевого осаждения (АСО – ALD) (см. табл. 1 и 3):

1) LP LT ALD Al_2O_3 (TMA-Ar {Ar} H_2O-Ar), LP PE ALD Al_2O_3 (TMA-Ar {Ar} H_2 plasma), LP RE ALD Al_2O_3 (TMA-Ar {Ar} O_3);

2) LP LT ALD ZrO_2 ($ZrCl_4$-Ar {Ar} H_2O-Ar), LP PE ALD ZrO_2 (TBOZ-Ar {Ar} H_2 plasma), LP RE ALD ZrO_2 (TBOZ-Ar {Ar} O_3);

3) LP LT ALD HfO_2 ($HfCl_4$-Ar {Ar} H_2O-Ar), LP PE ALD HfO_2 (TEMAH-Ar {Ar} O_2 plasma), LP RE ALD HfO_2 (TEMAH-Ar {Ar} O_3);

4. LP LT ALD $ZrAl_xO_y$ ($ZrCl_4$-Ar {Ar} $AlCl_3$-Ar {Ar} H_2O-Ar); LP RE ALD $ZrAl_xO_y$ ($ZrCl_4$-Ar {Ar} $AlCl_3$-Ar {Ar} O_3);

5) LP LT ALD $HfSi_xO_y$ (TEOS {p↓} $HfCl_4$); LP LT ALD $HfSi_xO_y$ (TEOS {p↓} H_2O {p↓} $HfCl_4$ {p↓} H_2O); LP RE ALD $HfSi_xO_y$ (TEMAH-Ar {Ar} $SiCl_4$-Ar {Ar} O_3);

6) LP LT ALD HfAlON ($HfCl_4$-Ar {Ar} $AlCl_3$-Ar {Ar} N_2O); LP PE ALD HfAlON (TEMAH –Ar {Ar} TMA-Ar {Ar} N_2O plasma);

в оборудовании типа CLR SW DSC RP (2-4)ALDR RES CW, CLR SW DSC RP (2-4)ALDR RES CW PE и CLR SW DSC RP (2-4)ALDR RES CW PER (см. табл. 4).

При переходе к более высокому уровню технологии (УТ) размеры ячеек памяти динамических оперативных запоминающих устройств (ДОЗУ) уменьшаются, а следовательно, сокращается площадь, занимаемая конденсаторами хранения, и для сохранения их емкости необходимо делать более тонким диэлектрик между обкладками [42].

В ДОЗУ с УТ 180 нм электрически эквивалентная толщина пленок нитрида и оксинитрида кремния, используемых в качестве диэлектриков конденсаторов, становится настолько тонкой (t_{eqox} = 3 нм), что ток туннелирования через них превышает допустимый предел (10^{-8} А/см^2) при используемых напряжениях 1,25 В [8].

Поэтому в конденсаторах ДОЗУ следующих УТ необходимо переходить к диэлектрикам с ВДП, наиболее часто из которых используются пленки окиси тантала (Ta_2O_5), окиси алюминия (Al_2O_3), окиси циркония (ZrO_2), окиси гафния (HfO_2). В последнее время стали интенсивно исследоваться пленки барий стронций титаната (barium strontium titanate — BST) (см. табл. 11).

В ДОЗУ применяются столбчатые и канавочные (траншейные) конденсаторы. Диэлектрики для столбчатых конденсаторов, как правило, осаждаются в обычных ХОГФ процессах, а для осаждения диэлектриков канавочных конденсаторов более перспективны процессы АСО (ALD). Так как в конденсаторах ДОЗУ обычно используются поликремниевые электроды со специально развитой (шершавой) поверхностью, то к процессам ХОГФ конденсаторных диэлектриков предъявляется требование конформного осаждения на развитые поверхности топологического рельефа, а в случае канавочных конденсаторов – на развитые поверхности топологического рельефа с высоким аспектным отношением ($AR > 6$) [42].

Таблица 11

Свойства диэлектриков с высокой диэлектрической постоянной (high *k* dielectrics)

Материал, (химическая формула)	**Значение диэлектрической постоянной, *k***	**Ширина запрещенной зоны, эВ**	**Кристаллическая структура**
SiO_2	3,9	8,9	Аморфная
Si_3N_4	7,0	5,1	Аморфная
Al_2O_3	9,0	8,7	Аморфная
Y_2O_3	15	5,6	Кубическая
ZrO_2	25	7,8	Моноклинная, тетрагональная, кубическая

10. Заказ № 1870.

Таблица 11 (окончание)

Материал, (химическая формула)	**Значение диэлектрической постоянной, *k***	**Ширина запрещенной зоны, эВ**	**Кристаллическая структура**
Ta_2O_5	26	4,5	Ромбическая
La_2O_3	30	4,3	Гексагональная, кубическая
HfO_2	40	5,7	Моноклинная, тетрагональная, кубическая
TiO_2	50	3,5	Тетрагональная
Барий стронций титанат (BST) $(Ba_xSr_{1-x})TiO_3$	300 (d = 10–30 нм) ($0,5 \le x \le 0,7$)		Типа перовскита

Пленки Ta_2O_5 осаждаются в процессах ХОГФ в газовых смесях на основе металлоорганических соединений: этоксида тантала (TAETO) и тетраэтоксидиметиламиноэтоксида тантала (TATDMAE) (см. табл. 3), которые имеют температуры замерзания 18°С и 9°С соответственно [8]. Для того чтобы понизить температуру замерзания TAETO, его обычно смешивают с этанолом. Добавка 2,5% этанола к TAETO понижает его температуру замерзания ниже 10°С, и, таким образом, не требуется нагрев сосуда с TAETO и линии его подачи в реактор.

Скорость осаждения V_d в процессах ХОГФ пленок окиси тантала из газовых смесей на основе TAETO и TATDMAE зависит от температуры осаждения T_d и давления в ректоре *p*. В диапазоне температур 400–485°С процесс осаждения протекает в кинетической области (ограничен скоростью поверхностной реакции) с энергией активации 1,5 эВ (см. рис. 7). Скорость осаждения удваивается через каждые 25°С. При T_d > 485°С процесс ХОГФ пленок оксида тантала переходит в диффузионную область (ограничен скоростью массопереноса реагентов и продуктов реакции) [8].

Для обеспечения хорошего покрытия топологического рельефа процессы ХОГФ пленок окиси тантала должны протекать в кинетической области (см. рис. 7). Величина потока (расхода *Q*) танталсодержащих реагентов (TAETO или TATDMAE) определяется по зави-

симости скорости осаждения от потока танталсодержащих реагентов. На этой зависимости есть точка перегиба, после которой V_d остается постоянной с увеличением потока танталсодержащего реагента. Для TAETO и TATDMAE расход в точке перегиба составляет 35 мг/мин [8]. Такой режим, называемый режимом кинетического насыщения, позволяет одновременно получать хорошее покрытие топологического рельефа при максимальных скоростях осаждения.

Пленки окиси тантала для конденсаторов осаждаются со скоростью V_d = 4 нм/мин в процессах ХОГФ LP LT CVD Ta_2O_5 (TAETO-N_2/O_2/N_2) и LP LT CVD Ta_2O_5 (TATDMAE-N_2/O_2/N_2) (см. табл. 1) в оборудовании типа CLR SW DSC RP (2-4)PPSR RES CW или MCH BW DSC RP (2-4)HTR RES HW (см. табл. 4) при следующих значениях операционных параметров: T_d = 450°C, p = 4 торр, Q(TAETO) (или Q(TATDMAE)) = 35 мг/мин при расходе газа-носителя 600 см^3/мин, $Q(O_2)$ = 500 см^3/мин, $Q(N_2)$ = 1500 см^3/мин [8].

При осаждении пленки Ta_2O_5 в таком процессе с использованием TATDMAE в канавку шириной 0,3 мкм и глубиной 4,5 мкм (AR = 15) степень покрытия боковых стенок α_w и степень покрытия дна α_b ступеньки (см. формулы (2.4) и (2.5)) были больше 90%. С помощью окислительного отжига можно значительно (до двух порядков) повысить сопротивление ХОГФ пленок окиси тантала и тем самым уменьшить токи утечки конденсаторов [8].

Давление паров TATDMAE на порядок величины выше давления паров TAETO при одинаковой температуре, поэтому с точки зрения производительности оборудования предпочтительней использование TATDMAE. Однако пленки Ta_2O_5, осажденные с использованием TATDMAE, дают на 20 % ниже емкость конденсаторов, чем осажденные с использованием TAETO при одинаковом интеграционном маршруте изготовления конденсаторов [8].

Пленки барий стронций титаната (BST) являются наиболее перспективными в качестве конденсаторных диэлектриков для будущих поколений ДОЗУ с УТ меньше 90 нм благодаря высоким значениям диэлектрической постоянной (ДП – k). Для объемного BST характерны значения ДП до 2000, а пленки толщиной несколько десятков нанометров имеют типичные значения k в диапазоне 200–400. BST представляет собой кристаллический окисный материал со структурой типа перовскита и химической формулой $(Ba_xSr_{1-x})TiO_3$. Композиция BST, обычно используемая в конденсаторах ДОЗУ, имеет состав $0,5 \le x \le 0,7$ (см. табл. 11).

Специфические требования к диэлектрическим свойствам пленок BST в ячейках ДОЗУ являются функцией геометрии конденсатора хранения. Минимальное количество заряда в ячейке ДОЗУ, которое может быть уверенно детектировано чувствительным усилителем, составляет 25 fF/ячейка (fF – фемто фарад = 10^{-15} фарад). Полагая трехмерную геометрию узла хранения заряда в ячейке ДОЗУ, объем которого равен $3 \cdot f \cdot f \cdot h$, где f – минимальный размер элемента, характеризующий уровень технологии (УТ); h – высота узла хранения, можно рассчитать минимальную поверхностную емкость пленки BST C_s в fF/мкм^2, которая обеспечит необходимое количество заряда в ячейке ДОЗУ 25 fF/ячейка.

Для УТ 150 нм с $f = 0{,}15$ мкм и $h = 0{,}3$ мкм минимальная поверхностная емкость пленки BST C_s должна быть не менее 80 fF/мкм^2. Кроме того, ток утечки и тангенс угла диэлектрических потерь этой пленки не должны превышать значений соответственно $1 \cdot 10^{-8}$ А/см^2 и 0,006 [8, 42].

Большинство реагентов для ХОГФ пленок BST являются твердыми веществами при комнатной температуре и растворяются в органических растворителях, чтобы подаваться в виде жидкости в испаритель. Жидкости обычно испаряются дискретными импульсами температуры (вспышкой – flash vaporization), чтобы уменьшить время пребывания реагентов при высокой температуре, а следовательно, их разложение, и подаются в парообразном состоянии в реакторы для осаждения. Такая подача реагентов через процессы их растворения и испарения позволяет использовать исходно твердые вещества, но усложняет процесс ХОГФ введением растворителей.

В большинстве опубликованных работ по ХОГФ пленок BST в качестве реагентов используются металлоорганические соединения бария, стронция и титана, приведенные в табл. 3, п. 47–55. В качестве растворителей применяются бутилацетат и тетрагидрофуран. Осаждение пленок BST проводится в оборудовании типа CLR SW DSC RP (1-3)PPSR RES CW (см. табл. 4). Температура осаждения в термоактивированных процессах ХОГФ обычно составляет 400–550°С, а в плазмоактивированных процессах ХОГФ – 250–300°С. После осаждения пленки BST отжигают при температуре 500–700°С в окислительной (O_2, N_2O) или инертной (N_2) среде, чтобы улучшить их электрические характеристики [8].

Одним из основных факторов контроля электрических свойств пленок BST является процентное содержание в них титана, который

определяется как n(Ti) = [Ti] 100/([Ba] + [Sr] + [Ti]). Оптимальные электрические свойства пленок BST соответствуют n(Ti) = 51%. Эксперименты показывают, что n(Ti) = 51% в пленках BST легко обеспечивается при расходах титановых реагентов в диапазоне 20–80 мг/мин [8].

При использовании реагентов, приведенных в п. 52 – 55 табл. 3 и растворенных в тетрагидрофуране (C_4H_8O), для процесса ХОГФ пленок BST температура (*T*) 475°С является переходной от кинетической области (*T* < 475°С), ограниченной стадией поверхностной реакции, к диффузионной области (*T* > 475°С), ограниченной стадией доставки реагентов. Естественно, что в кинетической области будет наблюдаться поверхностная диффузия реагентов до их вступления в реакцию осаждения, а следовательно, обеспечиваться высокая конформность осаждения пленок BST [8].

При осаждении пленок BST существует проблема: с одной стороны, необходима достаточно высокая температура, чтобы получить хорошую кристалличность перовскитовой фазы, а с другой – температура должна быть достаточно низкой для обеспечения хорошей степени конформности процесса осаждения. Поэтому обычно выбираются температуры, при которых процесс осаждения проходит в кинетической области, но близкие к температуре перехода в диффузионную область.

К большому сожалению, пленки BST несовместимы с материалами электродов, применяемых в кремниевых технологиях, таких как Al, Si*, $TiSi_2$, TiN, и требуют использования в качестве электродов пленок платины (Pt), рутения (Ru), окиси рутения (RuO_2) или окиси иридия (IrO_2). Однако применение указанных материалов электродов вызывает целый ряд проблем, связанных с трудностями плазмохимического травления и обеспечения хорошей адгезии, и необходимо проведения научно-исследовательских работ для их внедрения в производство ДОЗУ [42].

7.7. Пленки вольфрама, его силицидов, нитридов и карбидов

В производстве кремниевых СБИС пленки металлов, их силицидов, нитридов и карбидов используются:

– при формировании электродов транзисторов и обкладок конденсаторов;

— при формировании контактов и проводящих областей на поверхности монокремния;

— в качестве проводящих, адгезионных и барьерных слоев в системах металлизации.

Микросхемы накладывают определенные требования на качество применяемых металлов, связанные с одновременным обеспечением их быстродействия и надежности. Эти требования диктуют основные свойства, которыми должны обладать пленки металлов и процессы их нанесения и обработки:

— высокая проводимость (низкое удельное сопротивление);

— хорошая адгезия к слоям материалов, используемых в кремниевых технологиях;

— низкая скорость окисления и хорошая структурная целостность при высоких температурах;

— высокое температурное сопротивление;

— совместимость с материалами, используемыми в кремниевых технологиях;

— хорошие характеристики процессов размерного травления, очистки и удаления;

— высокая равномерность пленок по толщине на пластине и высокая конформность нанесения на топологический рельеф.

Для повышения надежности ИМС, изготавливаемых в технологических маршрутах с высоким термическим бюджетом (особенно микросхем с большим количеством уровней металлизации и высоким аспектным отношением топологического рельефа), при заполнении контактных и переходных отверстий (соответственно contacts и vias) используются пленки вольфрама, осаждаемые в процессах ХОГФ. Вольфрам является тугоплавким металлом, обладающим объемным удельным сопротивлением в диапазоне 5–8 мкОм · см [1,6].

Использование пленок вольфрама (W) в контактных и переходных соединениях (перемычках, пробках) (соответственно contact plugs и via plugs) во многом объяснимо тем, что они не подвержены процессам:

— электромиграции атомов при высоких плотностях электрического тока;

— формирования бугорков (hillocks) при термических воздействиях.

Кроме того, пленки вольфрама стойки к коррозии, вызываемой влагой, выделяющейся из диэлектриков при термических воздействиях в процессе изготовления микросхемы.

Отсутствие электромиграции в пленках вольфрама связано с тем, что атомы W очень тяжелые, и им «трудно» перемещаться, а также со столбчатой формой зерен в пленках, которые направлены перпендикулярно к поверхности [6].

Для ХОГФ пленок вольфрама обычно используют две газовые смеси WF_6/H_2 и WF_6/SiH_4, в которых протекают следующие химические реакции:

$$WF_6\,(g) + 3H_2\,(g) \overset{400°C}{=} W\,(s) + 6HF\,(g), \qquad (7.18)$$

$$2WF_6\,(g) + 3SiH_4\,(g) \overset{450°C}{=} 2W\,(s) + 6H_2\,(g) + 3SiF_4\,(g). \qquad (7.19)$$

Преимущество смеси WF_6/H_2 состоит в высоких и воспроизводимых скоростях осаждения пленок вольфрама при более низких температурах, в конформности осаждения в кинетической области на топологический рельеф, а недостаток – в высокой чувствительности к материалу подслоя. Газовая смесь WF_6/SiH_4 применяется на этапе осаждения тонкого (10–50 нм) зародышевого слоя (nucleation layer) вольфрама, чтобы уменьшить чувствительность процесса осаждения к материалу подслоя, а затем, если необходимо осаждать толстые слои вольфрама, процесс ХОГФ переводится на смесь WF_6/H_2 [6, 12].

Толстые (500–1000 нм) пленки вольфрама осаждаются в оборудовании типа CLR SW DSC RP (1-3)PPSR RES CW (для пластин диаметром $\geq$150 мм) и SCH BW DSC RP BJR RES CW (для пластин диаметром <150 мм) (см. табл. 4) в процессе ХОГФ LP LT CVD W (WF_6/H_2) (см. табл. 1), который имеет широкие процессные окна: $Q(H_2) = 500 - 5000$ см^3/мин; $Q(WF_6) = 30–500$ см^3/мин; $T_d = 350–480$°C, $p = 5–100$ торр. При $Q(H_2) = 500$ см^3/мин, $T_d = 450$°C и $p = 80$ торр процесс LP LT CVD W (WF_6/H_2) переходит в кинетическую область при $Q(WF_6)$ >50 см^3/мин. В кинетической области скорость осаждения такого процесса описывается формулой (6.23) и при постоянной температуре зависит только от парциального давления водорода [8].

При переходе процесса LP LT CVD W (WF_6/H_2) из диффузионной области в кинетическую область свойства осаждаемых пленок вольфрама меняются следующим образом [6, 8, 12]:

— отражательная способность (reflectivity) пленок, характеризующая гладкость поверхности, уменьшается;

— степень конформности покрытия ступенек топологического рельефа (см. формулу (2.3)) возрастает;

— растягивающие механические напряжения увеличиваются;

— удельное сопротивление повышается.

Типичные свойства пленок вольфрама, получаемых в процессе LP LT CVD W (WF_6/H_2) при различных операционных параметрах, следующие [8]:

— удельное сопротивление – 8–15 мкОм·см;

— конформность покрытия ступеньки – 50–100%;

— структура кристаллической ячейки – объемоцентрированная кубическая (BCC) (α-фаза);

— растягивающие механические напряжения (tensile stress) при толщине 1 мкм – $3\cdot10^9$–$1{,}2\cdot10^{10}$ дин/см^2;

— содержание атомов фтора в пленке – 10^{19}–10^{20} атом/см^3.

Свойства пленок вольфрама зависят также от толщины. Более тонкие пленки имеют меньший размер зерна и более высокие значения механического напряжения, удельного сопротивления и отражательной способности. Перевод процесса осаждения LP LT CVD W (WF_6/H_2) глубоко в диффузионную область с помощью повышения температуры позволяет значительно уменьшить значения механического напряжения и удельного сопротивления пленок вольфрама. Добавление B_2H_6 на стадии зародышеобразования является эффективным средством увеличения размера зерен в пленках вольфрама и позволяет на 30–50% уменьшить их пленочное сопротивление для толщин менее 100 нм [8].

Толщина пленки вольфрама в процессе LP LT CVD W (WF_6/H_2) является функцией начального состояния осаждения или зародышеобразования (nucleation), зависящего от материала подслоя. Наилучшим по своим свойствам и самым распространенным подслоем под пленки вольфрама является нитрид титана (TiN) [1, 12]. Подслой TiN толщиной 30–50 нм выступает как адгезионный промотер (усилитель адгезии) между осаждаемой пленкой вольфрама и слоем двуокиси кремния, а также как реакционный барьер между реагентом WF_6 и слоями кремния (поликремния), титана (Ti) и алюминия (Al). Подслои под пленки вольфрама из других материалов, таких как TiW и TaN, менее популярны.

Если ХОГФ пленки вольфрама используются только для формирования межслойных соединений (вольфрамовых перемычек (пробок) – W plug), то их удельное сопротивление не вносит значительного вклада в общее сопротивление системы металлизации.

Однако в некоторых микросхемах из-за великолепного сопротивления к электромиграции и высокой термостабильности пленки вольфрама применяются также в качестве шин металлизации. В таких случаях надо использовать все способы для максимального понижения удельного сопротивления пленок вольфрама.

Типичный маршрут формирования вольфрамовых перемычек (пробок) после очистки переходных или контактных отверстий приведен ниже [1, 6].

1. Очистка кремния в контактных областях с помощью раствора плавиковой кислоты или очистка алюминия в областях межсоединений с помощью физического распыления ионами аргона.

2. Осаждение тонкого (10–30 нм) слоя титана, чтобы гарантировать отсутствие естественных окислов на очищенных областях кремния и алюминия.

3. Осаждение слоя нитрида титана (TiN) толщиной 30–50 нм, который выступает как промотер (усилитель) адгезии пленки вольфрама к слою двуокиси кремния и как барьерный слой, защищающий слои кремния, титана и алюминия от воздействия агрессивного реагента WF_6.

4. Конформное осаждение пленки вольфрама с заполнением контактных и переходных отверстий и покрытием поверхности пластины.

5. Удаление пленки вольфрама с поверхности пластины с помощью процессов химико-механической планаризации (ХМП – chemical mechanic planarization – CMP) или плазмохимического травления (ПХТ).

6. Очистка поверхности пластины со сформированными вольфрамовыми перемычками (пробками) после процессов ХМП или ПХТ.

Далее следует процесс нанесения алюминиевой металлизации.

Для получения качественных вольфрамовых перемычек необходимо отслеживать следующие особенности:

— пленка TiN должна конформно покрывать все поверхности SiO_2, Ti, Si, Si* и Al, как гладкие, так и рельефные, на которые может осаждаться пленка вольфрама, и не иметь трещин, в противном случае пленка W отвалится от поверхности SiO_2, не покрытой нитридом титана; на поверхностях пленок алюминия и титана образуются диэлектрические слои фторидов (AlF_3 и TiF_4) из-за воздействия WF_6, ухудшающие качество контактов; а поверхности кремния и поликремния будут эродированы вследствие травления в WF_6;

— при удалении пленки вольфрама с поверхности пластины в процессах ХМП и ПХТ она не должна оставаться на областях вне контактных или переходных отверстий, и в то же время нельзя допускать большого опускания поверхности вольфрамовых перемычек (пробок) относительно поверхности пластины.

Так как аспектное отношение (AR) (отношение глубины к диаметру) контактных и переходных отверстий постоянно увеличивается с каждым уровнем технологии (УТ) (с уменьшением топологических норм), то для получения качественных пленок TiN с хорошим покрытием топологического рельефа применяются различные процессы нанесения:

— до УТ 350 нм включительно используются процессы реактивного магнетронного распыления (RMS) с коллимацией потока распыленных частиц TiN [1];

— до УТ 180 нм включительно используются процессы реактивного магнетронного распыления с ионизацией распыленных частиц TiN (I-PVD и SIP) [1];

— начиная с УТ 130 нм для осаждения пленок TiN используются процессы ХОГФ как обычные (CVD) [8], так и атомно-слоевые (АСО – ALD) [25].

Так как пленки подслоя нитрида титана могут быть осаждены в различных процессах и при различных режимах, то физико-химические свойства их поверхности сильно различаются. Поэтому на этапе зародышеобразования (nucleation) пленок вольфрама необходимо применять газовую смесь WF_6/SiH_4 для минимизации различий поверхностных свойств подслоя TiN.

С точки зрения химии реакция осаждения тонкого зародышевого слоя вольфрама из смеси WF_6/SiH_4 аналогична осаждению пленки силицида вольфрама WSi_x, где x около 2, и отличается только меньшим расходом силана (SiH_4). Типичные значения операционных параметров при ХОГФ тонких (10–50 нм) слоев вольфрама из смеси WF_6/SiH_4 следующие [8]:

— отношение расходов $Q(SiH_4)$ и $Q(WF_6)$ – 5 : 1 – 1 : 2;

— температура пластины T_w – 350–450°C;

— давление p – 4–80 торр.

Так как операционные параметры непосредственно влияют на режим химической реакции в газовой смеси WF_6/SiH_4, надо очень тщательно подходить к выбору геометрии реактора, значений операционных параметров и степени разбавления смеси водородом, для того чтобы минимизировать генерацию частиц в газовой фазе и по-

лучить требуемые свойства пленок вольфрама и степень покрытия топологического рельефа.

Структура, состоящая из пленки силицида вольфрама, лежащей на слое поликремния, называется полицидной структурой и используется в качестве затворного электрода в МОП транзисторах вместо стандартной пленки легированного поликремния. Пленки силицида вольфрама термически совместимы с поликремнием и обладают аналогичными свойствами к воздействию окислительных сред и химических реагентов. Преимуществом полицидной структуры является более низкое пленочное сопротивление с сохранением возможности формирования самосовмещенного затвора (self-aligned gate). Кроме затворов МОП транзисторов пленки силицида вольфрама используются в качестве разрядных (bit) шин в микросхемах памяти (запоминающих устройствах).

Одним из преимуществ силицида вольфрама по сравнению с силицидами других металлов на этапе внедрения полицидных затворов в производство микросхем стала простота и доступность реагентов для получения его пленок методом ХОГФ. В настоящее время ХОГФ пленок силицида вольфрама осуществляется из двух газовых смесей: SiH_4/WF_6 и SiH_2Cl_2/WF_6 [8] согласно следующим химическим реакциям:

$$WF_6\,(g) + xSiH_4\,(g) \xrightarrow{350^\circ C} WSi_x\,(s) + H_2\,(g) + HF\,(g). \qquad (7.20)$$

$$WF_6\,(g) + xSiH_2Cl_2\,(g) \xrightarrow{500^\circ C} WSi_x\,(s) + HCl\,(g) + HF\,(g). \qquad (7.21)$$

Реакция силана с гексафторидом вольфрама имеет высокую термодинамическую вероятность, протекает экзотермически и может быть неконтролируемо быстрой в газовой фазе, если смешение реагентов не выполняется должным образом. Чтобы контролировать эту реакцию, SiH_4 и WF_6 должны вводиться в реактор по отдельности, а их смешение должно происходить при низких температуре и давлении непосредственно перед подачей газов к пластине.

Оборудование типа CLR SW DSC RP (1-3)PPSR RES CW (см. табл. 4) является наилучшим вариантом. Так как оба реагента чувствительны к влаге и натеканию атмосферного воздуха в реактор, установка для ХОГФ пленок силицида вольфрама должна иметь загрузочную (шлюзовую) камеру и возможность проверки уровня натекания в реактор.

Типичные параметры процесса LP LT CVD WSi_x (SiH_4-H_2/WF_6-H_2) ХОГФ пленок силицида вольфрама толщиной 200–500 нм следующие [8]:

— расход силана $Q(SiH_4)$ – 500–1000 см^3/мин;

— расход гексафторида вольфрама $Q(WF_6)$ – 5–10 см^3/мин;

— температура нагревателя (heater) – 350–400°С;

— температура пластины T_w – 300–350°С;

— давление p – 0,5–0,8 торр.

Отношение расходов SiH_4/WF_6 является ключевым фактором для контроля состава осаждаемых пленок силицида вольфрама. Обычно это отношение выбирают высоким (около 100), для того чтобы гарантировать отношение атомов Si/W в осаждаемых пленках силицида вольфрама больше 2,6. Скорость осаждения V_d в таком режиме линейно пропорциональна расходу гексафторида вольфрама $Q(WF_6)$ и почти не чувствительна к температуре. Реакция осаждения протекает в диффузионной области (ограничена доставкой реагента), и степень конформности покрытия ступенек топологического рельефа ограничена углом падения газовых частиц.

Типичные свойства пленок силицида вольфрама, получаемых в процессе LP LT CVD WSi_x (SiH_4-H_2/WF_6-H_2) (см. табл. 1) при указанных операционных параметрах, следующие [8]:

— удельное сопротивление после осаждения – 800–950 мкОм·см;

— удельное сопротивление после отжига 900°С — 50–70 мкОм·см;

— отношение атомов Si/W в пленке после осаждения – 2,6–2,8;

— отношение атомов Si/W в пленке на поверхности кремния после отжига 900°С – 2,2;

— степень конформности покрытия рельефа с AR=1 : 1 – 30%;

— структура пленки после осаждения – аморфная;

— структура пленки после отжига – тетрагональная;

— растягивающие механические напряжения (tensile stress) в пленке после осаждения – 6 –8·10^9 дин/см^2;

— растягивающие механические напряжения (tensile stress) в пленке после отжига – 1,0–1,2·10^{10} дин/см^2;

— содержание атомов фтора в пленке – 5·10^{20} атом/см^3.

Конечное отношение атомов кремния и вольфрама в пленке силицида вольфрама зависит от маршрута изготовления микросхем. Если проводится много циклов окисления после осаждения пленки силицида вольфрама, то атомы кремния в этой пленке будут поглощаться в окислительных процессах, и в результате отношение Si/W

может стать меньше, чем термодинамически стабильное отношение, равное 2,2 [8].

Поликремний (Si*) под пленкой силицида вольфрама в полицидной структуре может выступать как источник атомов кремния при температурах окисления. Но если на поверхности раздела Si*/WSi_x есть участки окисла, то они могут локально блокировать диффузию атомов кремния и вызывать пустоты и потерю адгезии на поверхности раздела. Высокое содержание атомов кремния в пленке силицида вольфрама увеличивает ее удельное сопротивление.

Осажденные пленки WSi_x являются аморфными, но в процессе отжига проходят ряд фазовых превращений: вначале в гексагональную фазу, а потом в тетрагональную фазу. Переход из аморфного состояния в гексагональную фазу начинается при $T>450°C$ и сопровождается очень большим уменьшением объема пленок силицида вольфрама, а следовательно, и возникновением больших ($>10^{10}$ дин/см^2) растягивающих механических напряжений в пленках, которые вызывают их растрескивание и обрывы, особенно около углов ступенек топологического рельефа.

Превращение из гексагональной фазы в тетрагональную фазу происходит при $T>650°C$ и не сопровождается большим изменением объема пленок силицида вольфрама, а значит, и генерацией большого количества дефектов [8].

Концентрация атомов фтора (F) в пленках силицида вольфрама, осажденных в процессе LP LT CVD WSi_x (SiH_4-H_2/WF_6-H_2), очень высока ($5\cdot10^{20}$ атом/см^3). Атомы фтора могут мигрировать к границе раздела Si*/SiO_2 после высокотемпературного отжига и увеличивать эффективную толщину подзатворного окисла. Такой эффект становится недопустимо большим при толщинах подзатворного окисла меньше 10 нм и температурах отжига >850°C и требует перехода на газовую смесь SiH_2Cl_2/WF_6 для осаждения пленок силицида вольфрама [8].

Реакция дихлорсилана (SiH_2Cl_2) с гексафторидом вольфрама (WF_6) не происходит при $T<450°C$ без внешней активации. Для начала реакции требуется либо активация плазмой, либо более высокая температура, либо добавка газов-катализаторов, таких как SiH_4. Типичные параметры процесса LP LT CVD WSi_x (SiH_2Cl_2-H_2/WF_6-H_2) ХОГФ пленок силицида вольфрама толщиной 50–250 нм следующие [8]:

— расход дихлорсилана $Q(SiH_2Cl_2)$ – 200–500 см^3/мин;

— расход гексафторида вольфрама $Q(WF_6)$ – 3–5 см^3/мин;

— температура нагревателя (heater) – 500–600°C;

— температура пластины T_w – 450–550°C;

— давление p – 0,5–1,2 торр.

Скорость осаждения V_d в таком режиме чувствительна к расходу гексафторида вольфрама $Q(WF_6)$, и необходимы высокие отношения расходов $Q(SiH_2Cl_2)/Q(WF_6)$, чтобы достичь желаемого отношения атомов Si/W в осаждаемых пленках силицида вольфрама. Процесс LP LT CVD WSi_x (SiH_2Cl_2-H_2/WF_6-H_2) в отличие от процесса LP LT CVD WSi_x (SiH_4-H_2/WF_6-H_2) чувствителен также к температуре и давлению. Повышение температуры и давления увеличивает V_d и отношение Si/W.

В процессе LP LT CVD WSi_x (SiH_2Cl_2-H_2/WF_6-H_2) нельзя провести четкую границу между кинетической и диффузионной областями реакции осаждения пленок силицида вольфрама. Наблюдаемые зависимости характерны для обеих областей, что свидетельствует о сложных маршрутах реакции. Типичные свойства пленок силицида вольфрама, получаемых в процессе LP LT CVD WSi_x (SiH_2Cl_2-H_2/WF_6-H_2) (см. табл. 1) при указанных операционных параметрах, следующие [8]:

— удельное сопротивление после осаждения – 750–1200) мкОм·см;

— удельное сопротивление после отжига 900°C – 80–120 мкОм·см;

— отношение атомов Si/W в пленке после осаждения – 2,5–3,0;

— отношение атомов Si/W в пленке на поверхности кремния после отжига 900°C – 2,2;

— степень конформности покрытия рельефа (AR = 3 : 1) α_c – 30 %;

— структура пленки после осаждения – гексагональная;

— структура пленки после отжига – тетрагональная;

— растягивающие механические напряжения (tensile stress) в пленке после осаждения – (0,8–1,0)·10^{10} дин/см^2;

— растягивающие механические напряжения (tensile stress) в пленке после отжига – 1,2·10^{10} дин/см^2;

— содержание атомов фтора в пленке – 1·10^{17} атом/см^3.

Удельное сопротивление пленок силицида вольфрама, полученных в процессе LP LT CVD WSi_x (SiH_2Cl_2-H_2/WF_6-H_2), немного выше удельного сопротивления пленок, осажденных в процессе LP LT CVD WSi_x (SiH_4-H_2/WF_6-H_2), из-за меньших размеров зерен. Кроме того, осажденные в процессе LP LT CVD WSi_x (SiH_2Cl_2-H_2/WF_6-H_2) пленки WSi_x сразу имеют гексагональную структуру, так как процесс осажде-

ния протекает при T>450°C, которая в процессе отжига переходит в тетрагональную структуру без растрескивания и разрывов пленок.

Низкое (<10^{18} атом/см^3) содержание атомов фтора в пленке силицида вольфрама не оказывает влияния на эффективную толщину подзатворного окисла в процесс высокотемпературных обработок. Следует отметить также повышение адгезии и улучшение покрытия топологического рельефа пленок силицида вольфрама, осаждаемых в процессе LP LT CVD WSi_x (SiH_2Cl_2-H_2/WF_6-H_2), что делает его более подходящим для микросхем с уровнем технологии (УТ) меньше 0,5 мкм. С другой стороны, более высокая температура и повышенная чувствительность к операционным параметрам могут ограничивать применение этого процесса.

Пленки нитридов вольфрама (WN_x), карбидов вольфрама (WC_x) и карбонитридов вольфрама (WC_xN_y) используются в качестве барьерных слоев в системах металлизации на основе меди для микросхем с уровнем технологии (УТ) 130 нм и меньше. Они предотвращают диффузию атомов меди в слои оксида кремния, поликремния и монокремния. Так как обычно системы металлизации на основе меди интегрированы с системами межслойной изоляции на основе диэлектрических пленок с низкой диэлектрической постоянной (НДП диэлектрики – low k dielectrics), то температура осаждения барьерных слоев не должна превышать 350°C [43–45].

Топологический рельеф микросхем, изготавливаемых по технологиям с указанными уровнями, имеет высокие аспектные отношения (AR > 4:1), поэтому для осаждения тонких (<50 нм) пленок WN_x, WC_x и WC_xN_y используются процессы ХОГФ, а при AR>10 : 1 – процессы атомно-слоевого химического осаждения из газовой фазы (АС ХОГФ или сокращенно АСО – ALD).

ХОГФ слоев нитрида вольфрама может проводиться в процессах LP LT CVD WN_x (WF_6-H_2/NH_3-H_2), LP PE CVD WN_x (WF_6-H_2/NH_3-H_2), LP LT CVD WN_x ($W(CO)_6$-H_2/NH_3-H_2) и LP PE CVD WN_x (WF_6-Ar/N_2-H_2) (см. табл. 1) в оборудовании типа CLR SW DSC RP (1-3) PPSR RES CW и SCH SW DSC RP PPSR RES CW PE (см. табл. 4) согласно следующим химическим реакциям:

$$WF_6\,(g) + xNH_3\,(g) \xrightarrow{500^\circ C} WN_x\,(s) + H_2\,(g) + HF\,(g), \quad (7.22)$$

$$WF_6\,(g) + xNH_3\,(g) \xrightarrow{300^\circ C,\ \text{ВЧ плазма}} WN_x\,(s) + H_2\,(g) + HF\,(g), \quad (7.23)$$

$$W(CO)_6\,(g) + xNH_3\,(g) \xrightarrow{300°C} WN_x\,(s) + H_2\,(g) + CO\,(g), \qquad (7.24)$$

$$WF_6\,(g) + xN_2\,(g) + H_2\,(g) \xrightarrow{300°C,\ \text{ВЧ плазма}} WN_x\,(s) + H_2\,(g) + HF\,(g), \qquad (7.25)$$

из которых с точки зрения обеспечения требуемых электрофизических свойств пленок, стабильности и интеграционной совместимости процесса осаждения наиболее перспективны две последние реакции.

Процесс LP LT CVD WN_x ($W(CO)_6$-H_2/NH_3-H_2) может проводиться при следующих значениях операционных параметров [44]:

— расход гексакарбонила вольфрама $Q(W(CO)_6)$ – 1–20 см^3/мин;
— расход аммиака $Q(NH_3)$ – 100–500 см^3/мин;
— расход водорода $Q(H_2)$ – 50–200 см^3/мин;
— температура пластины T_w – 200–350°C;
— давление p – 0,2–0,5 торр.

При таких условиях обеспечивается скорость осаждения V_d пленок нитрида вольфрама в диапазоне 4–10 нм/мин и степень покрытия дна ступеньки с AR = 4:1 α_b = 90%. В пленках WN_x отсутствует фтор, содержится не более 5% углерода и кислорода, и они имеют удельное сопротивление в диапазоне 120–500 мкОм·см [44].

Процесс LP PE CVD WN_x (WF_6-Ar/N_2-H_2) может проводиться при следующих значениях операционных параметров [43]:

— расход гексафторида вольфрама $Q(WF_6)$ – (5 – 20) см^3/мин;
— расход азота $Q(N_2)$ – 40–100 см^3/мин;
— расход аргона $Q(Ar)$ – 50–200 см^3/мин;
— расход водорода $Q(H_2)$ – 60–450 см^3/мин;
— температура пластины T_w – 300–350°C;
— мощность ВЧ (13,56 МГц) генератора W – 50–250 Вт;
— давление p – 0,9–15 торр.

При таких условиях обеспечивается скорость осаждения V_d пленок нитрида вольфрама в диапазоне 60–160 нм/мин. В пленках WN_x содержатся фтор (до 5%) и водород, отношение атомов W/N может изменяться от 1,2 до 3,7, и они имеют удельное сопротивление в диапазоне 230–350 мкОм·см [43].

В работе [45] в качестве реагента, содержащего вольфрам, использовалось его металлоорганическое соединение TBIDMW (см. табл. 3, п. 27). Пленки карбида вольфрама осаждались на окисленные кремниевые пластины в процессе LP PE ALD WC_x (TBIDMW-He {Ar} H_2 plasma), пленки карбонитрида вольфрама – в процессе LP PE ALD

WC_xN_y (TBIDMW-He {Ar} N_2 plasma), а пленки нитрида вольфрама – в процессе LP LT ALD WN_x (TBIDMW-He {Ar} NH_3) (см. табл. 1) при температуре 250°С.

Процессы осаждения пленок проводились в оборудовании типа SCH SW DSC RP ALDR RES CW PE (см. табл. 4) при мощности ВЧ (13,56 МГц) генератора 250 Вт (в последнем процессе плазменная активация не использовалась), давлении 0,8 торр и временах циклов экспонирования пластин: в (TBIDMW-He) 5 с, в плазме (H_2 и N_2) или в газе NH_3 10 с при продувке аргоном между циклами в течение 35 с (см. раздел 6.3).

Типичные скорости осаждения пленок при таких операционных параметров составляли 0,046–0,06 нм/цикл, значения удельного сопротивления для пленок WC_x – 300–500 мкОм·см, для пленок WN_x – 16000–18000 мкОм·см, для пленок WC_xN_y – 21000–23000 мкОм·см. Наблюдалось конформное покрытие топологического рельефа с *AR* = 15:1 пленками WN_x, WC_x и WC_xN_y толщиной 15–25 нм.

7.8. Пленки титана, его силицидов и нитридов

Пленки титана (Ti) в производстве микросхем используются в качестве:

— адгезионных слоев перед нанесением алюминиевой металлизации на поверхности изоляционных структур двуокиси кремния;

— смачивающих (wetting) слоев при формировании алюминиевой металлизации с заполнением алюминием контактных и переходных отверстий с помощью горячих (hot) планаризующих рельеф процессов магнетронного распыления (ФОГФ – PVD), реализуемых при температуре подложек в диапазоне 460–560°С;

— адгезионных слоев перед нанесением барьерных слоев нитрида титана (TiN) на поверхности контактных и переходных отверстий, сформированных в изоляционных структурах двуокиси кремния;

— силицидообразующих контактных и проводящих слоев при нанесении на поверхности поликремния и монокремния, из которых посредством отжига формируются пленки силицида титана ($TiSi_2$).

Если топологический рельеф поверхностей микроструктур имеет аспектное отношение *AR* > 3 : 1, то пленки титана осаждаются с помощью процессов ХОГФ, если *AR* > 10 : 1 – то с помощью процессов атомно-слоевого химического осаждения из газовой фазы (АС ХОГФ или сокращенно АСО – ALD), в противном случае для нанесения слоев титана используются процессы ФОГФ [1].

11. Заказ № 1870.

В качестве реагентов при ХОГФ пленок титана используются тетрахлорид титана ($TiCl_4$) и органические соединения титана TDMAT и TDEAT (см. табл. 3, п. 23 и 24). Указанные реагенты, взаимодействуя с водородом или водородной плазмой (H_2 plasma) в процессах LP LT CVD Ti ($TiCl_4$-Ar/H_2), LP PE CVD Ti ($TiCl_4$-Ar/H_2 plasma), LP PE ALD Ti (TDMAT-He {Ar} H_2 plasma) и LP PE ALD Ti (TDEAT-He {Ar} H_2 plasma), образуют на поверхности подложки пленки металлического титана.

Для процессов LP LT CVD Ti ($TiCl_4$-Ar/H_2) и LP PE CVD Ti ($TiCl_4$-Ar/H_2 plasma), проводимых в оборудовании типа CLR SW DSC RP (1-3)PPSR RES CW и SCH SW DSC RP PPSR RES CW PE (см. табл. 4), химические реакции можно представить в следующем виде [6]:

$$TiCl_4\,(g) + 2H_2\,(g) \overset{500°C}{=} Ti\,(s) + 4HCl\,(g), \qquad (7.26)$$

$$TiCl_x\,(g) + H\,(g) \xrightarrow{300°C,\ \text{ВЧ плазма}} Ti\,(s) + HCl\,(g), \qquad (7.27)$$

где $x = 1,2,3$.

Типичные значения операционных параметров процесса LP LT CVD Ti ($TiCl_4$-Ar/H_2) лежат в следующих диапазонах [6]:

— расход тетрахлорида титана $Q(TiCl_4)$ – 2–5 см^3/мин;
— расход аргона Q(Ar) – 20–100 см^3/мин;
— расход водорода $Q(H_2)$ – 60–450 см^3/мин;
— температура пластины T_w – 450–650°С;
— давление p – 0,1–0,5 торр.

При таких условиях обеспечивается скорость осаждения V_d пленок титана в диапазоне 20–60 нм/мин. Осажденные пленки Ti имеют удельное сопротивление в диапазоне 55–75 мкОм·см и содержат хлор (до 4%), концентрация которого уменьшается с ростом температуры осаждения. Из-за относительно высокой температуры осаждения процесс осаждения LP LT CVD Ti ($TiCl_4$-Ar/H_2) применяется только на транзисторной части маршрута.

Для осаждения пленок титана в металлизационной части маршрута используется процесс LP PE CVD Ti ($TiCl_4$-Ar/H_2 plasma), детальный механизм которого до сих пор не ясен [8]. Он протекает при относительно низкой температуре и обладает меньшей степенью конформности при покрытии топологического рельефа [6].

Пленки силицида титана ($TiSi_2$) для контактов к областям МОП транзистора обычно формируются следующим образом [12].

1. На поверхность микроструктуры со вскрытыми в двуокиси кремния отверстиями к областям затворного поликремния и исток/стока монокремния МОП транзисторов наносится пленка титана, обычно методом ФОГФ.

2. Затем проводится отжиг при $T = 625–675°C$, при котором пленка титана, взаимодействуя с поликремнием и монокремнием во вскрытых областях, образует на их поверхностях слой силицида титана фазы 49 (C49) с удельным сопротивлением 60–80 мкОм·см

$$Ti\,(s) + 2Si\,(s) \overset{650°C}{=} TiSi_2\,(s) \qquad (7.28)$$

На поверхности двуокиси кремния пленка силицида титана не образуется.

3. Затем проводится удаление (селективное жидкостное стравливание) в растворе $H_2O_2 : NH_4OH : H_2O = 1 : 1 : 5$ не прореагировшей пленки титана с поверхности микроструктуры.

4. Затем проводится отжиг при $T = 800–850°C$, при котором пленка силицида титана C49 превращается в пленку силицида титана фазы 54 (C54) с удельным сопротивлением 12–18 мкОм·см.

Однако в процессах LP LT CVD Ti ($TiCl_4$-Ar/H_2) и LP PE CVD Ti ($TiCl_4$-Ar/H_2 plasma) слои силицида титана на поверхностях кремния можно формировать непосредственно в процессе осаждения пленок титана при температурах 600–800°C [8]. При этом процесс формирования силицида титана показывает большую чувствительность к температуре и времени осаждения и лимитируется скоростью диффузии атомов кремния.

Ненасыщенные хлориды титана ($TiCl_x$, x = 1, 2, 3) могут непосредственно взаимодействовать с атомами кремния при высокой температуре, образуя силицид титана [8]

$$TiCl_x\,(g) + Si\,(s) \xrightarrow{>700°C} TiSi_2\,(s) + SiCl_4\,(g). \qquad (7.29)$$

Однако в этом случае ужесточаются требования к внутриреакторным материалам и устройствам, которые должны выдерживать одновременное воздействие высокой температуры, хлоридов и плазмы, а также осуществлять эффективную очистку поверхностей от образующихся осадков.

Пленки нитрида титана (TiN) в технологиях производства ИМС обычно используются в качестве:

— поверхностного защитного слоя в алюминиевой металлизации для увеличения ее сопротивления к процессу электромиграции, который также выполняет функцию антиотражающего покрытия, улучшающего разрешение фотолитографии по слоям алюминия;

— барьерного слоя на поверхностях кремния, поликремния, двуокиси кремния и алюминия при ХОГФ пленок вольфрама для исключения воздействия на эти материалы гексафторида вольфрама (WF_6);

— локальных межсоединений, когда алюминиевые пленки не выдерживают используемого температурного диапазона;

— обкладочных электродов конденсаторов на основе окиси тантала (Ta_2O_5);

— затворных электродов (вместо поликремния) в перспективных МОП приборах с уровнем технологии (УТ) меньше 130 нм.

Система Ti/TiN используется в качестве барьерных слоев в системах металлизации на основе меди и низкопористых диэлектриков с НДП (low *k* dielectrics) для микросхем с уровнем технологии (УТ) 130 нм.

Если топологический рельеф поверхностей микроструктур имеет аспектное отношение $AR > 3:1$, то пленки нитрида титана осаждаются с помощью процессов ХОГФ, если $AR > 10:1$ – то с помощью процессов атомно- слоевого химического осаждения из газовой фазы (АС ХОГФ или сокращенно АСО – ALD), в противном случае для нанесения слоев нитрида титана используются процессы ФОГФ [1].

Для осаждения пленок нитрида титана обычно используются следующие процессы ХОГФ: LP LT CVD TiN ($TiCl_4$-Ar/NH_3-N_2), LP PE CVD TiN ($TiCl_4$-Ar/NH_3-N_2), LP LT CVD TiN (TDMAT-He), LP LT CVD TiN (TDEAT-He), LP LT CVD TiN (TDMAT-He/NH_3-N_2), LP LT CVD TiN (TDEAT-He/NH_3-N_2), LP PE ALD TiN (TDMAT-He {Ar} NH_3-N_2 plasma) и LP PE ALD TiN (TDEAT-He {Ar} NH_3-N_2 plasma) (см. табл. 1), которые реализуются в оборудовании типа CLR SW DSC RP (1-3)PPSR RES CW и SCH SW DSC RP ALDR RES CW PE (см. табл. 4).

Для процесса LP LT CVD TiN ($TiCl_4$-Ar/NH_3-N_2) химическую реакцию осаждения пленки нитрида титана можно представить в следующем виде [6]:

$$6TiCl_4\,(g) + 8NH_3\,(g) = 6TiN\,(s) + 24HCl\,(g) + N_2\,(g). \qquad (7.30)$$

Скорость реакции (7.30) контролируется температурой и парциальными давлениями $TiCl_4$ и NH_3. Чем выше давление и температура, тем больше скорость осаждения пленки нитрида титана. Степень конформности покрытия топологического рельефа зависит от давления и отношения расходов $TiCl_4/NH_3$ и почти не зависит от температуры. Отношение расходов $TiCl_4/NH_3$ также управляет свойствами осаждаемых пленок TiN. Большее содержание NH_3 в газовой смеси снижает содержание атомов хлора в пленках нитрида титана, их удельное сопротивление и уменьшает степень конформности покрытия топологического рельефа.

Типичные значения операционных параметров процесса LP LT CVD TiN ($TiCl_4$-Ar/NH_3-N_2) для осаждения пленок нитрида титана толщиной 20–60 нм лежат в следующих диапазонах [8]:

– отношение расходов $Q(TiCl_4)/Q(NH_3)$ – 1 : 5–1 : 10;

– температура пластины T_w – 500–650°С;

– давление p – 1,0–20 торр.

Для большинства применений пленок TiN предпочтительны процессы осаждения на верхней границе диапазона температур, так как при этом уменьшается содержание атомов хлора (Cl) в пленках, снижается их удельное сопротивление и сохраняется высокая степень конформности покрытия топологического рельефа. Однако такие процессы допустимы только при формировании контактов на транзисторной части маршрутов изготовления ИМС.

В указанном диапазоне температур нельзя выделить диффузионную и кинетическую области процесса осаждения. Это связано с образованием промежуточных комплексов $TiCl_x$-$(NH_3)_y$ (галогенид титана – аммиак) при проведении реакции (7.30) с низким значением наблюдаемой энергии активации разложения этих комплексов. Типичные свойства пленок нитрида титана, получаемых в процессе LP LT CVD TiN ($TiCl_4$-Ar/NH_3-N_2) при указанных операционных параметрах, следующие [8]:

— удельное сопротивление после осаждения – 150–500 мкОм·см;

— содержание атомов хлора в пленке – 1,5–5,0 ат. %.

— структура пленки после осаждения – кубическая;

— растягивающие механические напряжения (tensile stress) в пленке после осаждения – 1,0–2,0·10^{10} дин/см^2;

— степень конформности покрытия рельефа ($AR = 3 : 1$) α_c – > 95%.

Высокие значения растягивающих механических напряжений пленок нитрида титана, осаждаемых в процессе LP LT CVD TiN

($TiCl_4$-Ar/NH_3-N_2), ограничивают получаемые без растрескивания толщины пленок TiN значением 100 нм.

Образующиеся промежуточные комплексы $TiCl_x$-$(NH_3)_y$ (галогенид титана – аммиак) могут конденсироваться на холодных поверхностях реактора, откачных и выхлопных линий и вакуумных насосов. Такая конденсация приводит не только к генерации частиц, но и к снижению скорости откачки за счет зарастания отверстий трубопроводов откачных линий и к эрозии внутренних поверхностей насосов.

Указанные комплексы легко сублимируются при температурах 100–200°С и пониженном давлении, поэтому можно управлять процессом конденсации, нагревая откачные и выхлопные линии и устанавливая в них водоохлаждаемые ловушки для сбора конденсата. Для регенерации ловушки могут просто промываться водой, так как указанные комплексы хорошо растворяются в воде.

Не существует универсальной газовой смеси для всех применений пленок нитрида титана [8]. Процесс LP LT CVD TiN ($TiCl_4$-Ar/NH_3-N_2) протекает при температурах в диапазоне 500–650°С и обеспечивает осаждение пленок нитрида титана с хорошими электрофизическими свойствами (удельное сопротивление меньше 200 мкОм·см, содержание атомов хлора меньше 2,0 ат. %) и высокой степенью конформности покрытия рельефа. Поэтому он хорошо подходит для осаждения слоев TiN в глубокие контакты, но не подходит для формирования межсоединений в ИМС с многослойными системами алюминиевой металлизации, которая не выдерживает $T > 500$°С длительное время.

Процесс LP PE CVD TiN ($TiCl_4$-Ar/NH_3-N_2) протекает при низких температурах 250–350°С, но обладает низкой степенью конформности покрытия рельефа. Кроме того, в пленках нитрида титана содержится много атомов хлора, которые при последующих термических процессах могут выделяться и взаимодействовать со слоями алюминия.

Процессы LP LT CVD TiN (TDMAT-He) и LP LT CVD TiN (TDEAT-He) протекают при низких температурах 250–350°С, обладают высокой степенью конформности покрытия рельефа, но в осаждаемых пленках нитрида титана состоят из аморфной фазы $TiN_xC_yH_z$ низкой плотности, содержат слишком много углерода 10–15 ат. % и имеют высокое удельное сопротивление 2000–5000 мкОм·см.

В этих процессах осаждения пленок нитрида титана наблюдается четкий переход из кинетической области в диффузионную область (см. рис. 7). Свойства пленок TiN и степень конформности покрытия топологического рельефа зависят от области, в которой протекает процесс осаждения. Чтобы получить наиболее низкое значение

удельного сопротивления и наиболее высокую степень конформности покрытия топологического рельефа, процессы осаждения следует проводить при температуре, соответствующей кинетической области, но недалеко от точки перехода в диффузионную область [8].

Обработка пленок нитрида титана, осажденных в процессах LP LT CVD TiN (TDMAT-He) и LP LT CVD TiN (TDEAT-He), в плазме N_2/H_2 при $T = 400°C$ позволяет уменьшить их удельное сопротивление (до 200 мкОм·см), снизить содержание углерода (до 5 ат. %) и улучшить их микроструктуру (уплотняя и превращая аморфную фазу в нанокристаллическую), сохранив низкие температуры осаждения и высокую степень покрытия топологического рельефа.

В плазме N_2/H_2 генерируются радикалы (химически активные частицы) NH, которые внедряются и диффундируют в пленки TiN, замещая в них аминогруппы. Замещенные аминогруппы, целиком или разлагаясь на элементы, диффундируют из пленок нитрида титана в атмосферу. Эффективная глубина плазменной обработки пленок TiN, в которой происходит перестройка их структуры и свойств, составляет 10 нм, поэтому для модификации более толстых пленок необходимо проводить несколько циклов осаждения и плазменной обработки [8].

В процессах LP LT CVD TiN (TDMAT-He/NH_3-N_2) и LP LT CVD TiN (TDEAT-He/NH_3-N_2) добавка аммиака уменьшает удельное сопротивление осаждаемых пленок TiN, но быстрые газофазные реакции между металлоорганическими соединениями титана и аммиаком ухудшают степень конформности покрытия рельефа и приводят к генерации частиц.

Для барьерных применений плотность и структура пленок нитрида титана являются основными параметрами, которые управляются выбором параметров процессов ХОГФ и последующей плазменной обработки. С помощью выбора параметров можно получать как аморфные, так и крупнозернистые пленки TiN. Из физики пленок известно, что при высоких температурах доминирует диффузия инородных атомов через зерна пленки, а при низких температурах преобладает диффузия по границам зерен и дефектам в пленке. Поэтому пленка для идеального барьера должна иметь минимальный коэффициент диффузии через нее инородных атомов, а для этого она должна быть предельно плотной, аморфной или нанокристаллической и бездефектной [8].

Однако, несмотря на все достоинства в применении нитрида титана, он образует с кремнием большое контактное сопротивление, поэтому нужен тонкий слой титана под нитридом на поверхности

кремния. Кроме того, титан увеличивает адгезию между алюминием или вольфрамом и кремнием. Тонкий слой титана между нитридом титана и алюминием дает возможность оплавлять алюминий, заполняя контактные и переходные отверстия с помощью горячих (hot) процессов нанесения металлизации методом ФОГФ (PVD) [6].

7.9. Пленки тантала и его нитридов

Пленки тантала (Ta) и нитрида тантала (TaN) начинают использоваться в качестве барьерных слоев в системах металлизации на основе меди и диэлектриков с низкой и ультранизкой диэлектрической постоянной (диэлектрики с НДП и УНДП) (low *k* dielectrics и ultra low *k* dielectrics), изготавливаемых с помощью двойного дамасского процесса (см. раздел 7.5), для микросхем с уровнем технологии (УТ) 90 нм и меньше.

Пленки Ta имеют очень хорошую адгезию к слоям меди, а пленки TaN – к слоям двуокиси кремния и большинству диэлектриков с НДП и УНДП. Поэтому барьер часто осаждают как двойную систему (stack) TaN/Ta, где нитрид тантала граничит с поверхностью диэлектриков, а тантал с поверхностью меди.

Обладая высокой термической и химической стабильностью, пленки тантала, нитрида тантала и двойной системы TaN/Ta предотвращают диффузию атомов меди в слои оксида и нитрида кремния, а также в слои диэлектриков с НДП и УНДП и обеспечивают хорошую адгезию как к диэлектрической изоляции, так и к медной металлизации [46].

Чтобы атомы меди не диффундировали в верхний диэлектрик, барьерный слой тантала наносят и на верхнюю поверхность медных шин металлизации, расположенных в канавках. Такое покрытие улучшает также сопротивление медных шин к процессу электромиграции [47].

Кроме того, пленки нитрида тантала могут использоваться в качестве затворных электродов (вместо поликремния) для перспективных МДП структур с диэлектриками с высокой диэлектрической постоянной (ВДП диэлектрики – high *k* dielectrics) (см. раздел 7.6) [48].

Из-за интеграции с системами межслойной изоляции на основе диэлектрических пленок с НДП и УНДП температура осаждения барьерных слоев не должна превышать 350°С [43–45].

По кристаллической структуре пленки тантала подразделяются на пленки α-Ta с низким удельным сопротивлением 15–30 мкОм·см и пленки β-Ta с высоким удельным сопротивлением 170 – 210 мкОм·см, причем последние имеют и большие механические напряжения.

Если пленки тантала наносятся в процессах магнетронного распыления, то пленки α-Та получаются при низких напряжениях, а пленки β-Та – при высоких напряжениях автосмещения на подложках [46]. Пленки TaN, наносимые с помощью процесса магнетронного распыления, имели удельное сопротивление около 200 мкОм·см [49].

Для микросхем с уровнем технологии УТ 180 нм в качестве диффузионных барьеров при формировании систем медной металлизации с помощью двойного дамасского метода (см. раздел 7.5) используются пленки TiN, WN, Та и TaN толщиной 50 нм, наносимые в процессах ФОГФ (PVD), обычно в разновидностях процесса магнетронного распыления (MS, I-PVD, SIP) [1].

При УТ 130 нм размеры элементов (ширина канавок и диаметр переходных отверстий) уменьшаются, аспектное отношение (*AR*) топологического рельефа увеличивается и для обеспечения требуемого сопротивления медных линий и межсоединений (медных пробок) толщину диффузионного барьера уменьшают до 30 нм [47]. Поэтому для обеспечения достаточной толщины диффузионного барьера, особенно на боковых стенках топологического рельефа, наряду с процессами ФОГФ применяются хорошо отработанные процессы ХОГФ пленок TiN и WN (см. разделы 7.7 и 7.8).

Для УТ 90 и 65 нм проблема утонения диффузионного барьера усложняется использованием высокопористых диэлектриков с НДП и УНДП (low *k* dielectrics и ultra low *k* dielectrics), имеющих развитую (шершавую) поверхность боковых стенок топологического рельефа. По данным работы [49] диффузионный барьер в 30 нм поглощает для УТ 90 нм 15%, а для УТ 65 нм 38% площади поперечного сечения медных шин и, таким образом, повышает их сопротивление выше допустимого уровня.

Поэтому для УТ 90 нм толщину диффузионного барьера надо уменьшать до 20 нм, а для УТ 65 нм – до 10 нм. При таких толщинах наилучшими барьерными свойствами обладает система TaN/Ta, а ее конформное осаждение на топологический рельеф с высоким аспектным отношением (*AR* >5:1) и развитой (шершавой) поверхностью боковых стенок могут обеспечить только процессы атомно-слоевого химического осаждения из газовой фазы (АС ХОГФ или сокращенно АСО – ALD) (см. раздел 6.3) [49].

Тантал является электроположительным металлом, поэтому его осаждение из газовой смеси $TaCl_5/H_2$ только в термоактивированных процессах АСО без дополнительной активации невозможно при низких (меньше 350°С) температурах, приемлемых для систем

межслойной изоляции на основе диэлектрических пленок с НДП и УНДП. Использование дополнительной активации водорода, плазмой отделенного от реактора разряда в целях генерации радикалов (свободных атомов) водорода, т.е. проведение радикально-активируемого процесса LP RE ALD Ta ($TaCl_5$-Ar {Ar} atomic H) (см. табл. 1), позволяет осаждать пленки тантала при низких температурах, согласно химической реакции

$$TaCl_5\,(g) + 5H\,(g) \overset{250-350^\circ C}{=} Ta\,(s) + 5HCl\,(g). \qquad (7.31)$$

В зависимости от температуры скорость осаждения пленок тантала лежит в диапазоне 0,008–0,17 нм/цикл, где время цикла от 20 до 30 с. Пленки Ta, осаждаемые при T = 350°C, имели удельное сопротивление в диапазоне 150–180 мкОм·см и содержали от 0,5 до 2,0 ат. % хлора. Степень конформности покрытия α_c топологического рельефа с аспектным отношением (*AR* = 15 : 1) составляла 100% и уменьшалась до 40% для рельефа с *AR* = 40 : 1 [50].

Осаждаемые в процессе LP RE ALD Ta ($TaCl_5$-Ar {Ar} atomic H) пленки тантала толщиной 10–20 нм имели аморфную и нанокристаллическую структуру в зависимости от режима осаждения и обладали лучшими барьерными свойствами для предотвращения диффузии меди в кремний, чем пленки Ta такой же толщины, нанесенные в процессах ФОГФ (PVD) [50].

По сравнению с нитридом титана нитрид тантала является химически более перспективным, так как он легко формирует диэлектрическую Ta_3N_5 фазу. Поэтому мощный восстановительный реагент необходим, чтобы восстановить тантал из валентного состояния (+5), характерного для его летучих реагентов (например, $TaCl_5$), в валентное состояние (+3), характерное для нитрида тантала (TaN).

Выбор восстановителя (восстановительного реагента) и танталовых соединений в целях получения пленок нитрида тантала является основной проблемой. Во-первых, реагенты должны быть совместимыми с материалами и процессами КМОП технологии производства кремниевых ИМС, во-вторых, они должны реализовывать процесс осаждения пленок нитрида тантала при температуре не выше 350°C, в-третьих, пленки TaN должны обладать высокой проводимостью (низким значением удельного сопротивления), содержать минимальное количество примесей, особенно хлора, углерода и водорода, и иметь аморфную или нанокристаллическую структуру [49, 50].

Исходя из указанных требований, в настоящее время можно выделить два наиболее перспективных процесса АСО (ALD) осаждения пленок нитрида тантала для использования в качестве диффузионного барьера в системах медной металлизации [49, 50]:

1) радикально-активируемый процесс АСО (RE ALD) на основе танталсодержащего органического соединения TBTDET (см. табл. 3, п. 31) и атомов водорода – LP RE ALD TaN (TBTDET-Ar {Ar} atomic H) (см. табл. 1);

2) плазмоактивируемый процесс АСО (PE ALD) на основе пятихлористого тантала (TaCl5) и плазмы H_2/N_2 – LP PE TaN ($TaCl_5$-Ar {Ar} H_2/N_2 plasma) (см. табл. 1).

Пленки нитрида тантала осаждаются в процессе LP RE ALD TaN (TBTDET-Ar {Ar} atomic H) со скоростью 0,08 нм/цикл при T = 350°С. Осажденные пленки TaN толщиной 20 нм содержат много (до 20 ат. %) углерода в виде углеводородов и имеют высокое удельное сопротивление (несколько тысяч мкОм·см). Однако обработка осажденных пленок нитрида тантала в плазме водорода в течение 30 с удаляет углерод из пленок и уменьшает их удельное сопротивление до 400 мкОм·см. Наблюдалось конформное покрытие пленкой нитрида тантала отверстий диаметром 0,3 мкм и глубиной 3 мкм (AR = 10 : 1) в процессе LP RE ALD TaN (TBTDET-Ar {Ar} atomic H) [50].

Пленки нитрида тантала толщиной 10 нм с удельным сопротивлением 300–400 мкОм·см осаждались в процессе LP PE TaN ($TaCl_5$-Ar {Ar} H_2/N_2 plasma) согласно химической реакции:

$$TaCl_5\,(g) + 5H\,(g) + xN\,(g) \overset{250-350°C}{=} TaN_x\,(s) + 5HCl\,(g), \qquad (7.32)$$

в которой отношение N/Ta в пленках TaN_x в диапазоне 0,7–1,3 контролировалось изменением парциального давления азота. Конформность осаждения пленок TaN наблюдалась на топологическом рельефе с аспектным отношением с AR = 15 : 1 [50].

7.10. Пленки алюминия и его сплавов

Алюминий был первым материалом, используемым для формирования металлизации микросхем, так как он имеет низкое удельное сопротивление (ρ = 2,65 мкОм·см при T = 20°С) и хорошую адгезию к слоям кремния и его оксидов. В качестве недостатков пленок чистого алюминия следует отметить следующие [6, 12].

1. Низкая (660°C) температура плавления, ограничивающая температурные режимы технологических операций на металлизационной (BEOL) части маршрутов изготовления ИМС.

2. Слабое сопротивление процессу электромиграции, способствующее утоньшению и разрыву линий металлизации и межсоединений при сильноточных режимах работы ИМС.

3. Склонность к образованию бугорков (hillocks) на поверхности пленок при термических воздействиях в контакте со слоями SiO_2, приводящих к закорачиванию (закоротке) алюминиевых линий металлизации как соседних уровней, так и одного уровня.

4. Наличие взаимной диффузии и взаимного растворения алюминия и кремния при температурах осаждения алюминия, способствующих образованию в кремнии пустот, заполняемых алюминием, и закоротке мелких *p-n*-переходов.

Поэтому чистый алюминий используются только для формирования тонких (меньше 30 нм) зародышевых и смачивающих слоев, а для остальных целей применяются пленки сплавов алюминия, из которых особенно часто используются сплавы: Al – 1% Si – 0,5% Cu = Al[Si,Cu] и Al – 0,5% Cu = Al[Cu] [12]. Добавка кремния в алюминиевый сплав препятствует процессам диффузии и растворения атомов кремния из *p-n*-переходов в алюминии при его осаждении в контактные окна ИМС, а добавка меди способствует повышению стойкости к процессу электромиграции.

В настоящее время пленки Al[Si,Cu] и Al[Cu] чаще всего применяются в сочетании с адгезионными и смачивающими слоями титана и барьерными слоями нитрида титана соответственно, т.е. системы металлизации имеют вид Ti-Al[Cu]-Ti-TiN, Ti-TiN-Al[Si,Cu]-Ti-TiN, Ti-TiN-Ti-Al[Si,Cu]-Ti-TiN, Ti-Al[Cu]-TiN [1]. Верхние слои нитрида титана в таких системах препятствуют образованию бугорков на поверхности алюминиевого сплава и играют роль антиотражающих покрытий, которые обеспечивают получение на структуре в фоторезистивной маске качественного топологического рисунка с предельно высоким разрешением.

В микросхемах с небольшим количеством (2–4) слоев (уровней) металлизации, изготавливаемых в технологических маршрутах с низким термическим бюджетом, вольфрамовые перемычки (пробки – W plugs) в контактах к электродам МОП транзисторов и в соединениях соседних уровней металлизации (межсоединениях) могут быть заменены как на всех уровнях, так и начиная со второго уровня на

алюминиевые перемычки (пробки – Al plugs), формируемые одновременно со слоями металлизации в горячих (hot) планаризующих процессах магнетронного распыления (ФОГФ – PVD) при температурах 460–560°С [1].

В таком случае последовательность осаждения слоев системы металлизации для контактного уровня имеет вид: Ti-TiN-Ti-Al-Al[Si,Cu]-TiN, а для уровней межсоединений – Ti-Al-Al[Cu]-TiN. Смачивающие подслои алюминия (или алюминиевых сплавов) перед нанесением основных слоев алюминиевых сплавов в горячих планаризующих процессах магнетронного распыления могут формироваться, либо в холодных (50°С) процессах магнетронного распыления, либо в случае аспектного отношения топологического рельефа $AR > 3:1$ в процессах ХОГФ [12].

Процессы ХОГФ пленок алюминия и алюминиевых сплавов только начинают появляться в технологических маршрутах изготовления ИМС с УТ меньше 0,13 мкм или высоким топологическим рельефом. По сравнению с процессами ФОГФ они имеют более высокие сложность и стоимость, но обеспечивают конформное покрытие стенок и беспустотное (voidless) заполнение контактных и переходных отверстий с высоким аспектным отношением [6, 8, 12].

Треххлористый алюминий ($AlCl_3$) практически не используется для осаждения пленок алюминия в процессах ХОГФ с помощью пиролиза или водородного восстановления. Так осаждение пленок может быть осуществлено только при горячем реагенте на холодной поверхности подложки (пластины), что сильно усложняет и удорожает конструкцию промышленного реактора. В лабораторных условиях достаточно чистые аморфные пленки алюминия осаждались на поверхности кремния и двуокиси кремния [12].

Из органических реагентов для ХОГФ пленок алюминия наибольшее распространение получили TIBA (триизобутил алюминий) и DMAH (диметилалюминий гидрид) (см. табл. 3). TIBA – это среднетоксичное, самовоспламеняющее летучее соединение алюминия, взрывающее при контакте с водой, но только не тогда, когда разбавлено насыщенным углеводородом бутаном (C_4H_{10}). Пленки алюминия осаждались в процессе LP LT CVD Al (TIBA-C_4H_{10}) (см. табл. 1) в реакторе типа SCH SW DSC RP PPSR RES HW (см. табл. 4) согласно химической реакции пиролиза [6]:

$$2Al(C_4H_9)_3\,(l) \overset{250°C}{=} 2Al\,(s) + 3H_2\,(g) + 3i\text{-}C_4H_8\,(g), \qquad (7.33)$$

которая проходит в три стадии:

$$2Al(C_4H_9)_3\,(l) = AlH(C_4H_9)_2\,(g) + i\text{-}C_4H_8\,(g), \qquad (7.33,a)$$

$$AlH(C_4H_9)_2\,(g) = AlH_3\,(g) + 2i\text{-}C_4H_8\,(g), \qquad (7.33,b)$$

$$2AlH_3\,(g) = 2Al\,(s) + 3H_2\,(g). \qquad (7.33,c)$$

Стадия удаление промежуточного продукта β-гидрида алюминия $AlH(C_4H_9)_2$ (7.33, б) является лимитирующей стадией реакции (7.33) [12]. При температуре $T = 250°C$ и давлении $p = 0{,}15$ торр скорость осаждения V_d пленки алюминия составляла 20 нм/мин [6].

Активация поверхности металлических и диэлектрических подслоев, на которые необходимо осадить пленки алюминия, в целях исключения процесса случайного зародышеобразования и селективного осаждения пленки на них может быть выполнена либо их предварительным экспонированием в парах $TiCl_4$, либо нанесением на них магнетронным распылением зародышевого слоя нитрида титана. Слой TiN также улучшает поверхностную гладкость и закрывает поры на поверхностях осаждения.

Из физики пленок известно, что чем выше плотность зародышей, тем осажденная пленка имеет более гладкую поверхность. Для увеличения гладкости пленок, осаждаемых в процессе LT CVD Al (TIBA-C_4H_{10}), был использован реактор с дополнительным нагревом реагентов, поступающих к подложке, до температуры большей, чем температура подложки, так называемый реактор с супергорячей стенкой. В этом случае поверхность подложки была пересыщена реагентом, на ней генерировалась высокая плотность зародышей и осаждаемые пленки имели гладкую поверхность. Удельное сопротивление осажденных пленок составляло 2,8–3,4 мкОм·см и небольшое загрязнение углеродом наблюдалось только на их поверхности [12].

Пиролиз TIBA осуществляется много легче на проводящих поверхностях (например, алюминия, кремния), чем на диэлектрических поверхностях (например, двуокиси кремния). Реакция удаления β-гидрида алюминия подавляется на окисленной поверхности, что препятствует дальнейшей адсорбции молекул TIBA. Таким образом, можно проводить селективное безмасочное ХОГФ пленок алюминия на проводящие поверхности. Селективное осаждение Al пленок на диэлектрические поверхности может быть осуществлено, если предварительно экспонировать требуемые участки поверхности УФ лазерным излучением. На экспонированной поверхности двуокиси

кремния пленка алюминия растет значительно быстрее и при более низких температурах, чем на неэкспонированной [12].

Соединение DMAH ($Al(CH_3)_2H$) имеет более высокое давление паров, чем TIBA. В качестве газа-носителя обычно используется водород. Осаждение пленок алюминия из DMAH на поверхность кремния, очищенную от естественного окисла, происходит при более низкой температуре, чем на поверхность SiO_2. Скорость осаждения на поверхность кремния увеличивается с ростом температуры, но значительно падает при температурах, при которых осаждение на поверхность двуокиси кремния становится заметной.

Поэтому в общем случае без применения обработки поверхности или подслоя при следующих диапазонах операционных параметров $T = 250–300°C$ и $p = 0,1–5,0$ торр процесс осаждения пленок алюминия LP LT CVD Al (DMAH-H_2) на поверхность пластины, содержащую диэлектрические и проводящие участки, является селективным по отношению к проводящим участкам, т.е. может быть обозначен как LP LT SEL CVD Al (DMAH-H_2) (см. табл. 1) [6, 12].

Трудность осаждения пленок алюминия на поверхность SiO_2 или поверхность кремния с естественным окислом при пиролизе DMAH возникает из-за легкости окисления атомов Al на поверхностях соединений, содержащих кислород. Даже равновесный окисел на поверхности алюминиевых шин металлизации подавляет рост ХОГФ пленки алюминия в переходных отверстиях. Равновесный окисел с пленок алюминия удаляют ионным или реактивным ионным травлением, а затем в вакууме передают пластину в реактор ХОГФ алюминиевых пленок, что требует использования кластерной установки.

Как отмечается в [12] короткая предварительная обработка кислородосодержащих поверхностей в послесвечении плазмы DMAH/H_2 способствует дальнейшему осаждению пленки алюминия на обработанные поверхности. В общем случае необходимо введение барьерного слоя из нитрида титана между осаждаемым алюминием и поверхностями Si, Al и SiO_2.

Пленки алюминия осаждались на поверхность TiN в процессе LP LT CVD Al (DMAH-H_2) (см. табл. 1) в реакторе типа SCH SW DSC RP PPSR RES CW (см. табл. 4) согласно химической реакции пиролиза:

$$AlH(CH_3)_2\,(l) \overset{260°C}{=} Al\,(s) + CH_4\,(g). \qquad (7.34)$$

При этой температуре реакция проходит в кинетической области, скорость осаждения составляла 450 нм/мин и боковые стенки пе-

реходных отверстий с высоким аспектным отношением конформно покрывались пленкой алюминия, на которую потом методом горячего магнетронного распыления осаждался слой Al[Cu]. При $T > 270°C$ реакция осаждения переходит в диффузионную область (область, ограниченную доставкой реагента) [12].

В процессе LP LT CVD Al (DMAH-H_2) молекулы DMAH в виде димеров и тримеров поступают из газовой фазы на поверхность подложки, где метильные радикалы (CH_3) и водород вступают во взаимодействие, образуя триметилалюминий (TMA – $Al(CH_3)_3$), как промежуточный продукт, и молекулы метана (CH_4). В случае поверхности кремния, очищенной от естественного окисла жидкостной обработкой в HF/H_2O, водород поверхности реагирует с метильными радикалами в DMAH и образует летучие молекулы метана. Атомы водорода самого DMAH остаются на поверхности осаждаемой пленки алюминия в качестве новых активных центров, чтобы реагировать повторно с метильными радикалами, осаждая следующий слой алюминия [12].

Связи монометильных групп и алюминия не образуются при низких температурах, поэтому содержание углерода в алюминиевых пленках очень низко (сравнимо с содержанием углерода в пленках, наносимых магнетронным распылением). При $T > 300°C$ углерод уже содержится как примесь в ХОГФ пленках алюминия, увеличивая их удельное сопротивление. Подслой и его кристаллическая структура будут определять ориентацию зерен и отражательную способность (reflectivity) ХОГФ пленок алюминия. Ориентация {111} подслоя, в виде титановой пленки, наносимой магнетронным распылением, будет воспроизводиться в пленке алюминия, осаждаемой в процессе LP LT CVD Al (DMAH-H_2) [8].

Если аспектное отношение топологического рельефа $AR > 10:1$, то для осаждения тонких пленок алюминия могут быть использованы процессы атомно-слоевого осаждения (АСО – ALD), например процесс LP PE ALD Al (TMA-Ar {Ar} H_2 plasma) (см. раздел 6.3 и табл. 1 и 3) [50].

Существует два подхода к легированию ХОГФ пленок алюминия медью, т.е. получение пленок сплава Al[Cu]. Первый подход основан на внедрении атомов меди в ХОГФ алюминиевую пленку посредством диффузии из полученной магнетронным распылением пленки Al[Cu] как источника меди. Реализация этого подхода была выполнена в кластерной установке, содержащей модуль магнетронного распыления с мишенью из Al[Cu] и реактор типа SCH SW DSC RP PPSR RES HW для ХОГФ пленок алюминия в процессе LP LT CVD Al (TIBA-C_4H_{10}).

Перед ХОГФ пленок алюминия магнетронным распылением наносился слой сплава Al[Cu]. При температуре процесса ХОГФ атомы меди из сплава диффундировали в осаждаемую пленку алюминия до уровня растворимости в твердом состоянии и равномерно распределялись по толщине композитной пленки. Если был избыток содержания меди в распыляемой пленке, то он оставался в пленке сплава. Содержание меди в ХОГФ пленки алюминия контролировалось нагреванием композитной пленки [12].

Второй подход состоит в одновременном (совместном) ХОГФ пленок алюминия и меди. Осаждение проводилось в оборудовании типа SCH SW DSC RP PPSR IND CW с использованием процесса LP LT CVD Al[Cu] (DMAH-H_2/(CPD)Cu(I)(PEt_3)-H_2) (см. табл. 3). Поверхность осаждаемых пленок Al[Cu] была зеркальной, и медь равномерно распределялась по толщине пленки после отжига в водороде при $T = 400$°C в течение 30 минут. В пленках не наблюдалось следов углерода и фосфора. Парциальное давление (CPD)Cu(I)(PEt_3) не оказывало влияния на скорость осаждения пленок Al[Cu], но оно определяло концентрацию меди в пленке алюминиевого сплава [12].

Пленка Al[Cu] состояла из алюминиевых зерен с включениями фазы $CuAl_2$ как внутри, так и по границам зерен. Зерен меди не наблюдалось, так что осажденные пленки были реальным сплавом Al[Cu], а не смесью зерен алюминия и меди. В отличие от процесса LP LT CVD Al (DMAH-H_2), в котором пленка алюминия, если не проводится предварительная обработка поверхности, селективно осаждается на проводящих поверхностях, процесс LP LT CVD Al[Cu] (DMAH-H_2/CpCuTEP-H_2) не является селективным. Это предполагает, что пленка меди первой осаждается на поверхность и выступает как зародышевый слой для осаждения алюминия. Пленки ХОГФ сплава Al[Cu] имели удельное сопротивление в диапазоне 2,8–4,0 мкОм·см, тогда как удельное сопротивление подобных пленок, полученных магнетронным распылением, лежит в диапазоне 2,7–3,0 мкОм·см [12].

Осаждаемые на барьерный слой из нитрида титана в процессе LP LT CVD Al[Cu] (DMAH-H_2/CpCuTEP-H_2) пленки алюминиевого сплава использовались для формирования межсоединений (алюминиевых пробок) и линий металлизации в ИМС с субмикронными размерами элементов. Топологический рисунок в этих пленках создавался стандартным процессом реактивного ионного травления [13].

12. Заказ № 1870.

7.11. Пленки меди

Скорость передачи электрического сигнала в логических ИМС определяется его суммарной задержкой при переключении МОП транзисторов и при прохождении по системе металлизации [36]. Как уже отмечалось в разделе 7.5, для логических микросхем с уровнем интеграции (УТ) 250 нм, особенно микропроцессоров, работающих на тактовых частотах 1 ГГц и более, время задержки сигнала в алюминиевой металлизации с изоляцией на основе двуокиси кремния превышает время задержки сигнала в транзисторах.

Время задержки сигнала в системе металлизации определяется как $\tau = RC$, где R – сопротивление системы металлизации, а C – емкость межслойной изоляции [36]. Поэтому для уменьшения времени задержки сигнала в системах металлизации логических ИМС с УТ 180 нм и менее осуществляется одновременная замена материала проводящих слоев с алюминия на медь (уменьшение R) и материала изолирующих слоев с SiO_2 на диэлектрики с низкой диэлектрической постоянной (НДП) (уменьшение C) (см. раздел 7.5).

Медь имеет меньшее удельное сопротивление, чем алюминий (1,678 мкОм·см против 2,65 мкОм·см при $T = 20°C$) [6]. Основными недостатками при использовании пленок меди в качестве проводящих слоев систем металлизации ИМС являются:

— неудовлетворительные характеристики процессов их плазменного и реактивного ионного травления через фоторезистивные маски [23];

— свободное формирование собственного химически нестабильного окисла на поверхности меди, что приведет к ее коррозии.

Поэтому внедрение медной металлизации в микросхемы и ее интеграция с межслойной изоляцией на основе диэлектриков с НДП стало возможным только после разработки операций химико-механической планаризации (ХМП) меди и ее электрохимического осаждения в рамках технологической схемы дамасского процесса (см. раздел 7.5). Для обеспечения хорошей адгезии медных пленок к диэлектрикам с НДП, предохранения диэлектриков от диффузии меди и защиты медных проводников от окисления используются двухслойные барьерные слои TaN/Ta (см. раздел 7.8). Использование барьерных слоев отражается в уменьшении проводимости медной металлизации, но даже в этом случае выигрыш по отношению к алюминию составляет до 40% [8,12].

Как видно из последовательности операций дамасского процесса формирования медной металлизации (см. раздел 7.5), необходимо наносить зародышевый слой меди на топологический рельеф диэлектрика с НДП, покрытый пленкой барьерного материала. В ИМС с УТ 130 нм аспектное отношение этого рельефа *AR* = 3 : 1, и для нанесения зародышевого слоя меди используются процессы ФОГФ (PVD) [1]. Причем для гарантированного сплошного покрытия боковых стенок рельефа толщину зародышевого слоя увеличивают до 100 нм, что вызывает большое нависание пленки зародышевого слоя на верхних поверхностях рельефа и создает проблемы при дальнейшем заполнении рельефа медью методом электрохимического осаждения из раствора.

В целях решения этой проблемы в производстве ИМС с УТ 90 нм и меньше, в которых топологический рельеф имеет *AR* > 4 : 1, для осаждения зародышевого слоя меди начинают использоваться процессы ХОГФ [6, 8, 12].

Кроме того, перспективы использования процессов ХОГФ пленок меди в технологических маршрута микросхем могут быть связаны [12]:

— с осаждением смачивающих (wetting) слоев Cu перед нанесением основного слоя меди в горячих планаризирующих процессах ФОГФ (PVD) (аналогично слоям алюминия в разделе 7.9) для ИМС, в которых медная металлизация интегрируется с изоляцией из SiO_2;

— с заполнением канавок и переходных отверстий при формировании медной металлизации при замене процессов химического осаждения пленок меди путем восстановления из растворов (electroless plating), которым присуще включение в осаждаемые пленки воды и водорода, ухудшающее их надежность при последующих термообработках.

В последнем случае необходимо тщательное экономическое обоснование замены процесса химического осаждения пленок меди из раствора на процесс их ХОГФ для конкретной микросхемы, чтобы увеличение ее выхода годных и улучшение характеристик за счет повышение качества пленок меди компенсировали увеличение стоимости оборудования и реагентов при проведении процесса ХОГФ.

В настоящее время существует два класса реагентов на основе органических соединений меди для проведения процессов ХОГФ ее пленок:

1) реагенты, в которых медь одновалентна, т.е. обладает положительной валентностью +1, и обозначаемые как Cu(I) реагенты;

2) реагенты, в которых медь двухвалентна, т.е. обладает положительной валентностью +2, и обозначаемые как Cu(II) реагенты.

Общую формулу для Cu(I) реагентов можно представить в виде $XCuL_n$, где X – лиганд с отрицательной валентностью –1, L – нейтральный лиганд на основе льюисовских соединений, n =1 или 2. Существуют много реагентов из класса Cu(I) для ХОГФ пленок меди, отличающиеся X или L группами.

В качестве X могут быть использованы следующие β-дикетонаты (бета-дикетонаты – beta-diketonates): ацетилацетонат (acetylacetonate = (acac)), тетрафторацетилацетонат (tetrafluoroacetylacetonate = (tfac)), а в качестве L – триметилвинилсилан (trimethylvinylsilane = (TMVS)), 1,5-циклооктадиен (1,5-cyclooctadien = (COD)), 2-бутен = (2-butyne), 3,3-диметил-1-бутен (3,3-dimethyl-1-butyne = (DMB)), триметилфосфин (trimethylphosphine = (PMe_3)) и триэтилфосфин (triethylphosphine = (PEt_3)) [8, 12].

Наиболее широко используемым реагентом из класса Cu(I) является соединение (гексафторацетилацетонат) (винилтриметилсилан) медь – (hexafluoroacetylacetonate) (vinyltrimethylsilane) copper (см. табл. 3), обозначаемое как (hfac)Cu(I)(VMTS), в котором X = hfac, а L = VMTS.

Осаждение пленки меди из этого соединения осуществляется в оборудовании типа SCH SW DSC RP PPSR IND CW и CLR SW DSC RP (2-4)PPSR RES CW (см. табл. 4) в процессах LP LT CVD Cu ((hfac)Cu(I)(VMTS)-Ar) и LP LT CVD Cu ((hfac)Cu(I)(VMTS)/H_2) (см. табл. 1). ХОГФ пленок Cu в процессе LP LT CVD Cu ((hfac)Cu(I)(VMTS)-Ar) происходит согласно прямой химической реакции диспропорционирования [12]:

$$2(\text{hfac})\text{Cu(I)(VMTS)}\ (g) \leftrightarrows \text{Cu}\ (s) + \text{Cu(II)(hfac)}_2\ (g) + 2(\text{VMTS})\ (g). \quad (7.35)$$

Процесс осаждения обычно проходит при следующих значениях операционных параметров: T = 170–220°C, p = 0,5–5,0 торр и расходе реагента меди 0,5–1,0 мг/мин, а осаждаемые пленки меди имеют удельное сопротивление меньше 2 мкОм·см, низкие растягивающие механические напряжения и низкое содержание примесей. При T = 180°C происходит конформное осаждение пленки меди толщиной 50 нм на топологический рельеф с аспектным отношением AR = 5 : 1 [8, 12].

Обратная реакция в выражении (7.35) производит сухое, селективное, некоррозийное и изотропное травление меди.

ХОГФ пленок Cu в процессе LP LT CVD Cu ((hfac)Cu(I)(VMTS)/H_2) осуществляется в результате реакции

$$(hfac)Cu(I)(VMTS)\ (g) + H_2\ (g) = Cu\ (s) + 2H(hfac)\ (g) + 2(VMTS)\ (g). \quad (7.36)$$

Степень конформности осаждения пленки меди на топологический рельеф, покрытый барьерным подслоем тантала, по реакции (7.36) зависела от температуры при следующих значениях других операционных параметров: $p = 40$ торр, $Q(H_2) = 1000$ см^3/мин и расходе реагента меди 0,68 мг/мин. При $T < 200$°C степень конформности ступеньки α_t была более 90%, а при $T > 220$°C ее значение резко снижалось [12].

Часть реагентов из класса Cu(I) всегда дают селективное осаждение пленок меди на проводящих поверхностях, например (hfac)Cu(I)(PMe_3), для других реагентов, например (hfac) Cu(I)(2-butyne), характерно полное отсутствие селективности осаждения на любых поверхностях, а некоторые реагенты, такие как (hfac)Cu(I)(VMTS) и (hfac)Cu(I)(COD), могут производить как селективное, так и неселективное осаждение в зависимости от условий осаждения [12].

Как отмечено в работах [6, 8, 12] на селективность процессов ХОГФ пленок меди могут влиять следующие факторы:

— способ очистки поверхности пластины (подложки);

— температура осаждения;

— конфигурация и температура стенки реактора;

— использование газа-носителя и его вид.

Селективность процессов ХОГФ пленок меди объясняется катализом реакции осаждения путем передачи электрона от проводящих поверхностей адсорбированным реагентам и его отсутствием на поверхностях диэлектриков.

Реагент (hfac)Cu(I)(COD) при адсорбции на металлических поверхностях диссоциирует, образуя поверхностный промежуточный продукт (hfac)-Cu, из которого затем формируется пленка меди. На поверхности двуокиси кремния из этого реагента образуются другие поверхностные соединения, поэтому причиной селективности осаждения является различие в поверхностных реакциях, а не отсутствие адсорбции реагента на поверхности SiO_2 [12].

Для реагента (hfac)Cu(I)(VMTS) было показано, что на поверхности двуокиси кремния центрами роста пленки меди были адсорбированные OH-группы, связанные с атомами водорода (H-OH), а

изолированные OH-группы и группы Si-O-Si такими центрами не являются. Поэтому селективность осаждения зависит от пассивации поверхностных H-OH-групп, которая может быть легко проведена предварительной обработкой поверхности двуокиси кремния в дихлордиметилсилане $(CH_3)_2SiCl_2$ или его введением в состав газовой смеси в процессе ХОГФ пленок меди.

Прочность связи Cu-*L* и, таким образом, природа лиганда в реагенте также влияют на селективность процесса ХОГФ пленок меди. Слабая связь с медью L = 2-butyne легко диссоциирует на всех поверхностях при низкой термической активации и без передачи электрона от поверхности, поэтому при использовании реагента (hfac)Cu(I)(2-butyne) пленка меди осаждается на всех поверхностях, в том числе и диэлектрических [12].

К реагентам для ХОГФ пленок меди из класса Cu(II) относятся бис(ацетилацетонат)медь (bis(acetylacetonate) copper) $Cu(II)(acac)_2$, бис(дипивалойлметанато)медь (bis(dipivaloylmethanato) copper) $Cu(II)(DPM)_2$, из которых самым распространенным является соединение бис(гексафторацетилацетонат)медь (bis(hexafluoroacetyl-acetonate) copper) Cu(II) $(hfac)_2$ (см. табл. 3).

Из этого соединения пленки меди могут быть осаждены в оборудовании типа SCH SW DSC RP PPSR IND CW и CLR SW DSC RP (2-4) PPSR RES CW (см. табл. 4) пиролизом в аргоне и восстановлением в водороде и в смесях аргон/водород и пары воды/гелий в следующих процессах ХОГФ: LP LT CVD Cu ($Cu(II)(hfac)_2$-Ar), LP LT CVD Cu ($Cu(II)(hfac)_2/H_2$), LP LT CVD Cu ($Cu(II)(hfac)_2$-Ar/H_2-Ar) и LP LT CVD Cu ($Cu(II)(hfac)_2$-He/H_2O-He) (см. табл. 1).

ХОГФ пленок меди в процессе LP LT CVD Cu ($Cu(II)(hfac)_2/H_2$) осуществляется согласно реакции

$$Cu(II)(hfac)_2\,(g) + H_2\,(g) = Cu\,(s) + 2H(hfac)\,(g). \qquad (7.37)$$

Проявление селективности ХОГФ пленок меди на проводящих поверхностях относительно диэлектрических поверхностей является правилом для реагентов из класса Cu(II) за счет различия в поверхностных реакциях. Поэтому реагент $Cu(II)(hfac)_2$ может быть использован для проведения селективного осаждения пленок меди на проводящие слои в переходных отверстиях, сформированных в диэлектрике на основе двуокиси кремния.

Можно также проводить селективное ХОГФ пленок Cu на топологический рисунок предварительно сформированного проводящего

зародышевого подслоя на поверхности SiO_2. Подслой должен иметь высокую адгезию к поверхности двуокиси кремния и не приводить к деградации пленок меди по морфологии, проводимости и чистоте при последующих термических обработках.

Температура осаждения является важным параметром в обеспечении селективности процессов ХОГФ пленок меди для реагента Cu(II)$(hfac)_2$. До температуры $T = 360°C$ наблюдается селективность осаждения пленок Cu на металлические поверхности относительно поверхности двуокиси кремния, тогда как при $T > 360°C$ медь начинает осаждаться на поверхность SiO_2 в виде сплошной пленки или локализованных островков [12].

К потере селективности в процессе ХОГФ пленок меди LP LT CVD Cu (Cu(II)$(hfac)_2$-Ar) могут приводить следующие факторы [12]:

— наличие электрически проводящей связи через слой диэлектрика, т.е. наличие в нем пор и проколов;

— наличие проводящих загрязнений на поверхности диэлектрика;

— повышение рабочего давления или температуры стенки реактора в процессе осаждения;

— присутствие на поверхности диэлектрика углеводородных загрязнений.

Небольшая добавка паров воды к реагентам (hfac)Cu(I)(VMTS) и Cu(II)$(hfac)_2$ как увеличивает скорость осаждения пленок меди в процессах LP LT CVD Cu ((hfac)Cu(I)(VMTS)-Ar) и LP LT CVD Cu (Cu(II)$(hfac)_2/H_2$), так и улучшает поверхностную морфологию и уменьшает удельное сопротивление осаждаемых пленок. Более высокие концентрации паров H_2O могут приводить к повышению удельного сопротивления пленок меди из-за формирования окиси меди [12].

Удельное сопротивление ХОГФ пленок меди во всех указанных выше процессах лежит в диапазоне 1,7–7,0 мкОм·см, а скорости осаждения варьировались от наибольшей 500 нм/мин в процессе LP LT CVD Cu ((hfac)Cu(I)(VMTS)-Ar) до наименьшей 90 нм/мин в процессе LP LT CVD Cu (Cu(II)$(hfac)_2$-He/H_2O-He) [12].

Для реализации указанных процессов ХОГФ пленок меди обычно используется оборудование с термическими реакторами пониженного давления и холодной стенкой, однако в некоторых случаях могут быть использованы реакторы с теплой и горячей стенками для предотвращения осаждения продуктов реакций с низкой летучестью, а также реакторы с плазменной и фотонной активацией (см. раздел 5).

К сожалению, в настоящее время пока отсутствуют прямые промышленно применимые процессы атомно-слоевого химического

осаждения из газовой фазы (АСО – ALD) (см. раздел 6.3) пленок меди с хорошими электрофизическими и морфологическими свойствами [50]. Среди лабораторных процессов АСО наиболее перспективным является процесс LP LT ALD Cu ((hfac)Cu(I)(DMB) {Ar} H_2) (см. табл. 1), реализуемый на оборудовании типа SCH SW DSC RP ALDR RAD CW (см. табл. 4) по следующей реакции [51]:

$$2(hfac)Cu(I)(DMB)\ (ad) + H_2\ (g) = 2Cu\ (s) + 2H(hfac)\ (g) + 2(DMB)\ (g). \quad (7.38)$$

Типичные значения операционных параметров процесса LP LT ALD Cu ((hfac)Cu(I)(DMB) {Ar} H2) [51]:

— температура осаждения T_d – 100°C;
— расход аргона Q(Ar) – 10 см^3/мин;
— расход водорода $Q(H_2)$ – 13 см^3/мин;
— давление p – 0,4 торр;
— длительность цикла подачи (hfac)Cu(I)(DMB) – 3 с;
— длительность цикла подачи аргона – 6 с;
— длительность цикла подачи водорода – 3 с.

При таких условиях обеспечивается цикловая скорость осаждения V_d пленок меди в диапазоне 0,35–0,54 нм/цикл. Осажденные пленки Cu имели удельное сопротивление 3,3 мкОм·см при толщине в диапазоне 30–80 нм и 2,0 мкОм·см при толщине больше 80 нм. Содержание углерода и кислорода в пленках было ничтожно малым (доли ат. %). Пленки меди имели гладкую поверхность и средний размер зерна около 580 нм. При осаждении пленок Cu в указанном процессе в отверстия диаметром 85 нм и глубиной 2,5 мкм (аспектное отношение AR = 30), стенки которого были предварительно покрыты пленкой нитрида титана, степень конформности покрытия α_c (см. формулу (2.3)) составляла 90%.

Интересно отметить, что осаждение пленок меди в процессе LP LT ALD Cu ((hfac)Cu(I)(DMB) {Ar}) без подачи водорода согласно реакции [51]:

$$2(hfac)Cu(I)(DMB)\ (ad) = Cu\ (s) + Cu(II)(hfac)_2\ (g) + 2(DMB)\ (g), \quad (7.39)$$

происходило с цикловой скоростью V_d в диапазоне 1,0–1,12 нм/цикл при таких же операционных параметрах. При этом пленки меди со-

держали 2–3 ат. % углерода и кислорода, имели средний размер зерна 250 нм, а степень конформности покрытия α_c отверстия диаметром 85 нм и глубиной 2,5 мкм составляла 54% [51].

Таким образом, добавка водорода приводит к эффективной очистке поверхности осаждаемых пленок меди от углеродо- и кислородосодержащих промежуточных продуктов реакций, что способствует укрупнению зерен и увеличению поверхностной диффузии адсорбируемых атомов меди.

7.12. Пленки кремнийорганических фоторезистов для глубокого ультрафиолета (DUV photoresists)

Плазмополимеризованные пленки, осаждаемые в плазмоактивированных процессах ХОГФ низкого давления из кремнийорганических соединений, таких как тетраметилсилан $Si(CH_3)_4$, триметилсилан $SiH(CH_3)_3$, тетраэтилсилан $Si(C_2H_5)_4$ и т.д., экономически и технологически целесообразно использовать в качестве фоторезистов в области глубокого ультрафиолета.

Действительно, с помощью процесса LP PE CVD PPMS ($Si(CH_3)_4$) получаются более тонкие 0,1–0,3 мкм по сравнению с нанесением на центрифуге (>0,5 мкм) бездефектные пленки плазмополимеризованного метилсилана (plasma polymerized methylsilane – PPMS) с хорошей конформностью покрытия топологического рельефа.

В процессе экспонирования глубоким ультрафиолетом ($\lambda = 248$ и 193 нм) в атмосфере кислорода происходит разрыв связей Si–Si и встраивание атомов кислорода, в результате чего на экспонированных участках образуется пленка окисленного PPMS (PPMSO). Далее проводится сухое проявление в плазме хлора, которое удаляет пленку PPMS с неэкспонированных участков, а последующая обработка в кислородной плазме превращает оставшуюся пленку PPMSO в двуокись кремния (SiO_2). Указанный процесс формирования неорганической маски имеет решающее преимущество по сравнению с традиционным процессом с использованием органического фоторезиста и промежуточного слоя SiO_2 и применяется для получения ИМС с уровнем технологии (УТ) 0,18 мкм и менее [52].

Заключение

Традиционные и атомно-слоевые процессы ХОГФ находят все более широкое применение в технологических маршрутах производства микросхем по мере повышения степени их интеграции, увеличения аспектного отношения топологического рельефа и уменьшения размеров элементов, что в общем виде характеризуется уровнем технологии (УТ).

В логических ИМС с УТ (800 – 250) нм процессы ХОГФ используются для формирования пристеночного диэлектрика (спейсера – spaser), вольфрамовых межсоединений (перемычек, пробок) и системы изоляции.

В логических ИМС с УТ (180 – 90) нм с помощью процессов ХОГФ дополнительно формируется щелевая изоляция между МОП транзисторами и адгезионные, барьерные и смачивающие слои в контактах и межсоединениях.

В логических ИМС с УТ 65 нм и меньше сфера применения процессов ХОГФ расширяется на формирования эпитаксиальных слоев $Si_{1-x}Ge_x$, слоев диэлектриков с высокой диэлектрической постоянной, затворных электродов на основе металлов и их нитридов и медных межсоединений и шин металлизации.

В ИМС памяти формирование электродов и диэлектриков канавочных конденсаторов может проводиться только с помощью процессов ХОГФ.

При ожидаемом в ближайшее десятилетие переходе от планарных микросхем к ИМС с трехмерной интеграцией и от обычных МОП транзисторов к вертикальным МОП транзисторам значение процессов ХОГФ будет непрерывно возрастать, а их номенклатура увеличиваться.

В заключение мы хотим искренне поблагодарить всех тех, без кого эта книга никогда бы не увидела свет. Во-первых, это фирмы, разместившие рекламу своей продукции на страницах книги:

1. Фирма Leica Microsystems Wetzlar GmbH (Лейка Микросистемс Ветцлар ГмбХ), чьи приборы и установки для контроля и измерения характеристик функциональных слоев ИМС известны во всем мире. Применительно к измерению толщин и оптических параметров сверхтонких диэлектрических пленок, осаждаемых в процессах ХОГФ, особенно перспективна последняя разработка этой фирмы – установка APECS 3020.

2. Компания NT – MDT (НТ – МДТ), разрабатывающая и производящая самые перспективные приборы для наноэлектроники атомные силовые микроскопы (atomic force microscopes), без которых нельзя исследовать поверхностный рельеф и измерять реальную топологию микро- и наноструктур.

3. Фирма ESTO – Vacuum (ООО «ЭСТО – Вакуум), которая разработала сверхэффективный реактор с высокоплотной плазмой, превосходящий по своим характеристикам известные импортные аналоги, и производит на его основе оборудование для травления, осаждения и имплантации.

4. Чешская фирма SCR Engineering, которая поставляет по доступным ценам на мировой рынок «под ключ» участки с оборудованием и технологией пред- и послепроцессной очистки кремниевых пластин, включая озонную и мегазвуковую, на базе материалов и комплектующих ведущих компаний.

Во-вторых, это сотрудники издательства «Техносфера», чье благожелательное отношение, профессиональное мастерство и деловая инициатива способствовали скорейшему выходу этой книги.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бабкин С.И., Киреев В.Ю. Процессы и оборудование физического осаждения из газовой фазы в технологии интегральных микросхем//Известия вузов. Электроника. 2002. № 1. с. 7-22.

2. Осаждение из газовой фазы / Под ред. К. Пауэлла, Дж. Оксли и Дж. Блочера; Пер. с англ. М.: Атомиздат, 1970.

3. Технология СБИС: В 2 кн. Кн. 1. / Под ред. С. Зи; Пер. с англ. М.: Мир, 1986.

4. Плазменная технология в производстве СБИС / Под ред. Н. Айнспрука и Д. Брауна; Пер. с англ. М.: Мир, 1987.

5. Данилин Б.С. Применение низкотемпературной плазмы для нанесения тонких пленок. М.: Энергоатомиздат, 1989.

6. Handbook of multilevel metallization for integrated circuits: materials, technology and applications / ed. by S.R. Wilson, C.J. Tracy, J.L. Freeman. Noyes Publications, Park Ridge, N.J., USA, 1993.

7. Chemical Vapor Deposition / ed. by M.L. Hitchman, K.F. Jensen, Academic Press, San Diego, CA, USA, 1993.

8. Handbook of Semiconductor Manufacturing Technology / ed. by Y. Nishi and R. Doering. Marcell Dekker Inc., N.Y., USA, 2000.

9. Киреев В.Ю., Цимбалов А.С. Быстрые термические процессы – новый этап в развитии микроэлектронной технологии//Микроэлектроника, 2001. Т. 30. № 4. С. 266–278.

10. Vogler D., Doe P. Atomic layer deposition special report: Where's the metal?//Solid State Technology, January. 2003. p. 35 – 40.

11. Loo R., Caymax M., Peytier I. et al. Successful selective epitaxial $Si_{1-x}Ge_x$ deposition process for HBT – BiCMOS and high mobility heterojunction pMOS applications// J. Electrochem. Soc., 2003. Vol. 150, No 10, p. G638–G647.

12. Handbook of Semiconductor Interconnection Technology / ed. by G.C. Schwartz, K.V. Srikrishnan and A. Bross. Marcell Dekker Inc., N.Y., USA, 1998.

13. Данилин Б.С., Киреев В.Ю. Применение низкотемпературной плазмы для травления и очистки материалов. М.: Энергоатомиздат, 1987.

14. Chen B.X., Holber W., Loomis P. Et al. Advances in remote plasma sources for cleaning 300 mm and flat panel CVD systems//Semiconductor Manufacturing. August. 2003. p. 110–122.

15. Баринов В.В., Калинин А.В., Киреев В.Ю. Кластерное производство специализированных СБИС//Известия вузов. Электроника. 2000. № 4-5. с. 98–102.

16. Smith P., Babikian R. Improved PE CVD manufacturability through in-situ plasma clean optimization. Future Fab. 6th issue. Technology Publishing Ltd., L., UK, 1998. p. 183–186.

17. The International Technology Roadmap for Semiconductors. 2001 ed. Semiconductor Industry Association, San Jose, CA.

18. Handbook of Thin Film Materials. Vol. 1: Deposition and Processing of Thin Films / ed. by H.S. Nalwa. Marcell Dekker Inc., N.Y., USA, 2002.

19. Sneh O. Strategies for high-productivity ALD. Solid State Technology. November . 2003. p. 22–24.

20. Репинский С.М. Химическая кинетика роста слоев диэлектриков//Современные проблемы физической химии поверхности полупроводников. Новосибирск: Наука. Сиб. отд., 1989. С. 90–152.

21. Темкин М.И. Теория стационарных реакций. Научные основы подбора и производства катализаторов. М., 1964. С. 46–67.

22. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967.

23. Киреев В.Ю., Данилин Б.С., Кузнецов В.И. Плазмохимическое и ионно-химическое травление микроструктур. М.: Радио и связь, 1983.

24. Levenspiel O. Chemical reaction engineering. N.Y.: J. Wiley & Sons, 1972.

25. Gutsche M., Seidl H., Hecht T. et al. Atomic layer deposition for advanced DRAM applications. Future Fab. 14th issue. Technology Publishing Ltd., L., UK, 2003. p. 213–217.

26. Lee J.L., Kang S.W. Atomic layer deposition of aluminum thin films using an alternating supply of trimethylaluminum and a hydrogen plasma//Electrochemical and Solid State Letters, 2002. vol. 5, No 10, p. C91 – C93.

27. Ho P., Chou C.P., Mokhtari S. et al. Atomic layer deposition of alumina from trimethylaluminum and ozone//Chemical Vapor Deposition XVI and EUROCVD 14. Electrochemical Society Proceedings Vol. 1, PV 2003-08, p. 503–510.

28. Ефимов И.Е., Козырь И.Я., Горбунов Ю.И. Микроэлектроника. М.: Высш. шк., 1986.

29. Технология и аппаратура газовой эпитаксии кремния и германия / Скворцов И.М., Лапидус И.И., Орион Б.В. и др. М.: Энергия, 1978.

30. Hackbarth T., Zeuner M., Konig U. The future of SiGe beyond heterobipolar transistor application//Chip. July. 2002. p. 32–35.

31. Olsen S.H., O'Neill A.G., Driscoll L.S. et al. High-performance nMOSFETs using a novel strained Si/SiGe CMOS architecture//IEEE Transactions on Electron Devices. 2003. vol.50, No 9. p. 1961–1969.

32. Isheden C., Hellstrom P.-E., Radamson H.H. et al. MOSFETs with recessed SiGe source/drain junctions formed by selective etching and growth//Electrochemical and Solid. State Letters. 2004. vol. 7. No 4. p. G53–G55.

33. Kamins T.I. Structure and properties of LP CVD silicon films//J. Electrochem. Soc., 1980. vol. 127, No 3, p. 686–691.

34. Roy P.K., Brady D., Cheltur S. et al. Synthesis of ultra-thin stacked oxides using low pressure single furnace cluster process//Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 1997. vol. 473. p. 83–89.

35. Harrus A.S., Van de Ven E.P. New passivation schemes Needed for VLSI// Semiconductor International. May. 1990. p.124–129.

36. Киреев В.Ю. Технология и оборудование производства интегральных микросхем. Состояние и основные тенденции развития//Электроника: Наука. Технология. Бизнес. 2004. № 7. С. 22–32.

37. Zeitzoff P.M., Chung J.E. Weighing in on logic scaling trends//IEEE Circuits & Devices Magazine. 2002. vol. 18. No 2. p. 18–27.

38. Wallace R.M., Wilk G.D. Identifying the most promising high-k dielectrics// Semiconductor International. July 2001. p.227–236.

39. De Witte H., Passefort S., Besling W. et al. In-line electrical metrology for high-k dielectrics deposited by atomic layer CVD//J. Electrochem. Soc. 2003. vol. 150. No 9. p. F169–F172.

40. Seidal T., Londergan A., Winkler J. et al. Progress and opportunities in atomic layer deposition//Solid State Technology. May. 2003. p. 67–71.

41. Murto R.W., Gardner M.I., Brown G.A. et al. Challenges in gate stack engineering// Solid State Technology. October. 2003. p. 43–48.

42. Kim K., C.G. Hwang, Lee J.G. DRAM technology perspective for gigabit era//IEEE Transactions on Electron Devices. 1998. vol. 45. No 3. p. 598–608.

43. Ganguli S., Chen L., Levine T. et al. Development of tungsten nitride film as barrier layer for copper metallization//J. Vac. Sci. Technol. B. 2000. vol. 18. No 1, p. 237–241.

44. Kelsey J.E., Goldberg C., Nuesca G. et al. Low temperature metal-organic chemical vapor deposition of tungsten nitride as diffusion barrier for copper metallization//J. Vac. Sci. Technol. B. 1999. vol. 17, No 3. p. 1101–1104.

45. Kim D-H., Kim Y.J., Song Y.S. et al. Characteristics of tungsten carbide films prepared by plasma-assisted ALD using bis(tert-butylimido)bis(dimethylamido) tungsten.// J. Electrochem. Soc. 2003. vol. 150, No 10, p. C740–C744.

46. Seet C.S., Zhang B.C., Yong C. et al. Via resistance reduction using "cool" PVD – Ta processing//J. Electrochem. Soc. 2003. vol. 150. No 12. p. G766–G770.

47. Singer P. – Progress in copper: a look ahead//Semiconductor International. May. 2002. p.46–52.

48. Choi K.-J. and Yoon S-G. Characteristics of Pt and TaN metal gate electrode for high-k hafnium oxide gate dielectrics//Electrochemical and Solid State Letters, 2004. vol. 7. No 3. p. G47–G49.

49. Singer P. Copper challenges for the 45 nm node//Semiconductor International, May. 2004. p.40–46.

50. Ritala M. and Leskela M. Atomic layer deposition of thin films for microelectronics. Chemical Vapor Deposition XVI and EUROCVD 14//Electrochemical Society Proceedings Vol. 1. PV 2003-08. p. 479–490.

51. Park J.B., Yang H.J., Lee J.H. et al. Effect of H_2 pulse on MOCVD of Cu seed layers// Electrochemical and Solid State Letters. 2004. vol. 7. No 10. p. C125–C128.

52. DeJule R. CVD photoresist process//Semiconductor International. July. 1997. p. 100.

Сведения об авторах

Киреев Валерий Юрьевич, 1949 года рождения, закончил в 1972 году Московский институт электронной техники по специальности «электроника и автоматика», с 1976 года — кандидат технических наук, с 1981 года имеет звание старшего научного сотрудника, с 1992 года — доктор технических наук. Автор трех монографий, свыше сотни научных статей и более пятидесяти авторских свидетельств и патентов.

Основная сфера интересов: процессы, технология, оборудование газо-плазменного травления, очистки, обработки и осаждения функциональных слоев микроэлектронных приборов.

В настоящее время В.Ю. Киреев занимает должность ведущего научного сотрудника НИИ Системных Исследований Российской Академии Наук.

Столяров Александр Александрович, 1979 года рождения, закончил в 2001 году Московский институт электроники и математики по специальности «электроника и микроэлектроника», с 2003 года инженер 1-ой категории. Разработчик комплекса процессов химического осаждения диэлектрических слоев для систем изоляции микросхем с субмикронными размерами элементов, автор трех научных статей и ряда научных методик.

Основная сфера интересов: процессы химического осаждения материалов из газовой фазы в технологии производства интегральных микросхем.

В настоящее время А.А. Столяров занимает должность ведущего инженера-технолога в отделе разработки технологических процессов НИИ Системных Исследований Российской Академии Наук.

Заявки на книги присылайте по адресу:
125319 Москва, а/я 594
Издательство «Техносфера»
e-mail: knigi@technosphera.ru
sales@technosphera.ru
факс: (095) 956 33 46

В заявке обязательно указывайте
свой почтовый адрес!

Подробная информация о книгах на сайте
http://www.technosphera.ru
тел.: (095) 234 01 10

Киреев Валерий Юрьевич
Столяров Александр Александрович

Технологии микроэлектроники.
Химическое осаждение из газовой фазы

Компьютерная верстка – А.В. Бабич
Корректор – О.Ч. Кохановская
Дизайн книжных серий – С.Ю. Биричев
Ответственный за выпуск – Л.Ф. Соловейчик

Формат 60x90/16. Печать офсетная.
Гарнитура Ньютон
Печ.л. 12. Тираж 1500 экз. Зак. № 1870.
Бумага офсет №1, плотность 80г/м^2

Издательство «Техносфера»
Москва, Лубянский проезд, дом 27/1

Диапозитивы изготовлены ООО «Европолиграфик»
Отпечатано в ООО «Чебоксарская типография №1»,
428019 г. Чебоксары, пр. И. Яковлева, 15

мир

электроники

В. КИРЕЕВ, А. СТОЛЯРОВ

Технологии микроэлектроники. Химическое осаждение из газовой фазы

В. КИРЕЕВ – Д.Т.Н., В.Н.С. НИИСИ РАН, АВТОР БОЛЕЕ 150 НАУЧНЫХ РАБОТ
А. СТОЛЯРОВ – ВЕДУЩИЙ ТЕХНОЛОГ НИИСИ РАН ПО ПРОЦЕССАМ ХОГФ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ В ПРОИЗВОДСТВЕ ИНТЕГРАЛЬНЫХ МИКРОСХЕМ

ISBN 5-94836-039-3
9 785948 360393 >

ТЕХНОСФЕРА

ТЕХНОЛОГИИ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ

МИР электроники VII ◆ 17